






ADHESIVE COMPOSITION, ITS PREPARATION PROCESS AND ADHESIVE SHEET

Publication number:	JP2001115124 (A)	Also published as:	
Publication date:	2001-04-24		EP1008640 (A1)
Inventor(s):	YAMAMOTO MICHIHARU; MOROISHI YUTAKA; OKADA KENICHI; KAMIFUJI FUMIKO; DOI TOMOKO +		EP1008640 (B1)
Applicant(s):	NITTO DENKO CORP +		US6432475 (B1)
Classification:			DE69918930 (T2)
- international:	C09J7/02; C08F293/00; C08F297/02; C09J153/00; C09J163/00; C09J175/04; C09J7/02; C08F293/00; C08F297/00; C09J153/00; C09J163/00; C09J175/04; (IPC1-7); C08F297/02; C09J153/00; C09J7/02; C09J163/00; C09J175/04		CA2291808 (A1)
- European:	C08F293/00B; C09J153/00		
Application number:	JP19990308230 19991029		
Priority number(s):	JP19990308230 19991029; JP19980348335 19981208; JP19990170220 19990616; JP19990223149 19990806		

Abstract of JP 2001115124 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive composition which does not induce the problems of safety and economical problems and exerts an excellent balance between adhesion and cohesion. SOLUTION: This adhesive composition contains a crosslinked polymer prepared by crosslinking a block copolymer. Here, a block copolymer wherein at least two blocks of a styrene polymer block A and an acrylic polymer block B having a structural unit of the formula: $[CH_2-C(R_1)COOR_2]$ (wherein R1 is hydrogen or methyl group; and R2 is a 2-14C alkyl group) are bonded, typically an A-B or B-A type block copolymer or an A-B-A type block copolymer, is used.

.....
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-115124

(P2001-115124A)

(43)公開日 平成13年4月24日(2001.4.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード ⁸ (参考)
C 0 9 J 153/00		C 0 9 J 153/00	4 J 0 0 4
7/02		7/02	Z 4 J 0 2 6
163/00		163/00	4 J 0 4 0
175/04		175/04	
// C 0 8 F 297/02		C 0 8 F 297/02	
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 29 頁)			

(21)出願番号	特願平11-308230	(71)出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22)出願日	平成11年10月29日(1999.10.29)	(72)発明者	山本 道治 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平10-348335	(72)発明者	諸石 裕 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
(32)優先日	平成10年12月8日(1998.12.8)	(74)代理人	100079153 弁理士 称▲ぎ▼元 邦夫
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平11-170220		
(32)優先日	平成11年6月16日(1999.6.16)		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平11-223149		
(32)優先日	平成11年8月6日(1999.8.6)		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 粘着剤組成物およびその製造方法と粘着シート類

(57)【要約】

【課題】 安全性や経済性の問題を起こすことなく、粘着力および凝集力のバランス特性にすぐれた粘着剤組成物を提供する。

【解決手段】 スチレン系ポリマーブロックAと、式；
- [CH₂ - C (R¹) COOR²] - (式中、R¹ は水素またはメチル基、R² は炭素数2～14のアルキル基である) で表される構造単位を有するアクリル系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体、代表的には、A-B型またはB-A型のブロック共重合体や、A-B-A型のブロック共重合体などを使用し、このブロック共重合体を架橋処理してなる架橋ポリマーを含有することを特徴とする粘着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系ポリマーブロックAと式(1)； $-\text{[CH}_2-\text{C(R}^1\text{)COOR}^2\text{]}-$ （式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数2～14のアルキル基である）で表される構造単位を有するアクリル系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を架橋処理してなる架橋ポリマーを含有することを特徴とする粘着剤組成物。

【請求項2】 ブロック共重合体は、A-B型またはB-A型のブロック共重合体である請求項1に記載の粘着剤組成物。

【請求項3】 スチレン系ポリマーブロックAがブロック共重合体全体の50重量%を超えない範囲である請求項2に記載の粘着剤組成物。

【請求項4】 ブロック共重合体は、A-B-A型のブロック共重合体である請求項1に記載の粘着剤組成物。

【請求項5】 スチレン系ポリマーブロックAがブロック共重合体全体の60重量%を超えない範囲である請求項4に記載の粘着剤組成物。

【請求項6】 ブロック共重合体は、ポリマー鎖中に水酸基を有するものであり、このブロック共重合体に多官能イソシアネートを加えて、加熱により架橋処理する請求項1～5のいずれかに記載の粘着剤組成物。

【請求項7】 ブロック共重合体は、ポリマー鎖中にエポキシ基または水酸基を有するものであり、このブロック共重合体にオニウム塩系硬化触媒と必要によりエポキシ系架橋助剤を加えて、紫外線照射によりエポキシ架橋処理する請求項1～5のいずれかに記載の粘着剤組成物。

【請求項8】 ブロック共重合体は、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基が含まれている請求項7に記載の粘着剤組成物。

【請求項9】 エポキシ基がブロック共重合体の分子鎖末端または末端近傍部に含まれている請求項8に記載の粘着剤組成物。

【請求項10】 ブロック共重合体は、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基と少なくとも1個の水酸基が含まれている請求項7に記載の粘着剤組成物。

【請求項11】 エポキシ基がブロック共重合体の分子鎖の一方の末端または末端近傍部に含まれ、水酸基が上記分子鎖の他方の末端または末端近傍部に含まれている請求項10に記載の粘着剤組成物。

【請求項12】 ブロック共重合体は、1分子中に少なくとも2個の水酸基が含まれており、これにオニウム塩系硬化触媒とともにエポキシ系架橋助剤を加えて、エポキシ架橋処理する請求項7に記載の粘着剤組成物。

【請求項13】 水酸基がブロック共重合体の分子鎖末端または末端近傍部に含まれている請求項12に記載の粘着剤組成物。

【請求項14】 スチレン系モノマーと、式(1A)； C

$\text{H}_2=\text{C(R}^1\text{)COOR}^2$ （式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数2～14のアルキル基である）で表されるアクリル系モノマーとを、必要により分子内にエポキシ基を有する単量体および／または分子内に水酸基を有する単量体とともに、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を使用して、適宜のモノマー順にリビングラジカル重合することにより、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を生成し、ついで、このブロック共重合体を架橋処理して架橋ポリマーを生成することを特徴とする粘着剤組成物の製造方法。

【請求項15】 遷移金属がCu、Ru、Fe、Rh、VまたはNiであり、その配位子がビビリジン誘導体、メルカプタン誘導体またはトリフルオレート誘導体である請求項14に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項16】 遷移金属と配位子の組み合わせがCu- μ -ビビリジン錯体である請求項15に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項17】 重合開始剤が α -位にハロゲンを含有するエステル系またはスチレン系誘導体である請求項14に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項18】 重合開始剤が分子内にエポキシ基または水酸基を有する請求項14に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項19】 支持体上に請求項1～13のいずれかに記載の粘着剤組成物からなる層を設けたことを特徴とする粘着シート類。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を架橋処理してなる架橋ポリマーを含有する粘着剤組成物とその製造方法に関し、また上記粘着剤組成物をシート状やテープ状などの形態とした粘着シート類に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、包装用粘着テープ、塗装用マスキング用粘着テープ、生理用品用粘着テープ、紙オムツ固定用粘着テープおよび粘着ラベルなど、圧着する程度で簡単に接着することが要求される用途に対して、溶剤型、エマルション型、ホットメルト型などの粘着剤が用いられている。

【0003】溶剤型の粘着剤としては、アクリル系やゴム系などが知られているが、近年、乾燥効率や省エネルギー性および作業環境の面から、溶剤の使用量をできるだけ削減することが要望されている。この要望に対して、ポリマー重合時の溶剤の使用量を少なくすると、発生する重合熱の制御の点から、安全性に問題があつた。また、エマルション型の粘着剤では、ポリマー粒子が水

中に分散しているため、粘着剤層の形成に際して、最終的に水分を除去する必要がある、乾燥効率や省エネルギー性の理由で、やはり問題があつた。

【0004】ホットメルト型の粘着剤は、溶剤型やエマルジョン型の粘着剤に比べて、安全性や経済性などの面ですぐれており、たとえば、スチレン-イソプレンブロック共重合体を主成分としたものが知られている。しかし、この種の粘着剤は、一般に、耐光性が良くなく、これを用いた製品の経日による性能劣化が問題となる。そこで、上記耐光性を低下させる原因となるイソプレン系ポリマー成分に代え、一般的に耐光性が良いことが知られているアクリル系ポリマー成分を導入して、上記問題のない粘着剤を得る試みがなされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アクリル系モノマーとスチレン系モノマーとのランダム共重合体は、容易に合成可能であつて、これを粘着剤の主成分とした例はみられるが、粘着特性の面で満足できるものは得られなかつた。一方、スチレン系ポリマー成分とアクリル系ポリマー成分とのブロック共重合体については、ラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法のいずれの重合法によつても、容易には得られず、これを粘着剤の主成分とした例はみられない。

【0006】本発明は、このような事情に照らし、スチレン系ポリマー成分とアクリル系ポリマー成分とのブロック共重合体を、無溶剤または少量の溶剤の存在下、安全性に問題を生じることなく容易に生成して、これを粘着剤に応用することにより、従来のエマルジョン型のような経済性の問題、つまり水分除去のための乾燥効率や省エネルギー性などの問題を起こすことなく、アクリル系ポリマー成分に導入に基づく本来の耐光性の向上効果に加えて、粘着特性を満足する粘着剤組成物とその製造方法および粘着シート類を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的に対し、鋭意検討した結果、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとを、特定の活性化剤および重合開始剤を用いて、リビングラジカル重合させる方法によると、従来では適当な合成法が知られていなかった、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなる、A-B型またはB-A型のブロック共重合体や、A-B-A型などの3ブロックないしそれ以上のブロック共重合体を、無溶剤または少量の溶剤の存在下、重合熱の制御などの安全性の問題を生じることなく、容易に生成でき、この共重合体をさらに架橋処理してなる架橋ポリマーを、粘着剤の主成分として使用すると、従来のエマルジョン型のような経済性の問題を生じることなく、アクリル系ポリマーブロックBに基づく本来の耐光性の向上効果に加えて、粘着特性を十分に満足

する、とくに粘着力および凝集力のバランス特性にすぐれた、また耐熱性にもすぐれた粘着剤組成物が得られることを知り、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、スチレン系ポリマーブロックAと式(1)； $-\text{[CH}_2-\text{C(R}^1\text{)COO R}^2\text{]}-$ (式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数2～14のアルキル基である)で表される構造単位を有するアクリル系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を架橋処理してなる架橋ポリマーを含有することを特徴とする粘着剤組成物(請求項1～13)と、支持体上に上記構成の粘着剤組成物からなる層を設けたことを特徴とする粘着シート類(請求項19)とに係るものである。

【0009】また、本発明は、上記構成の粘着剤組成物の製造方法として、スチレン系モノマーと、式(1A)； $\text{CH}_2=\text{C(R}^1\text{)COOR}^2$ (式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数2～14のアルキル基である)で表されるアクリル系モノマーとを、必要により分子内にエポキシ基を有する単量体および/または分子内に水酸基を有する単量体とともに、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を使用して、適宜のモノマー順にリビングラジカル重合することにより、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を生成し、ついで、このブロック共重合体を架橋処理して架橋ポリマーを生成することを特徴とする粘着剤組成物の製造方法(請求項14～18)に係るものである。

【0010】

【発明の実施の形態】リビングラジカル重合法に関しては、たとえば、(1) Pattenらによる報告、“Radical Polymerization Yielding Polymers with $M_w/M_n \sim 1.05$ by Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization” Polymer Preprinted, pp 575-6, No37 (March 1996)、(2) Matyjaszewskiらによる報告、“Controlled/Living Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process” Macromolecules 1995, 28, 7901-10 (October 15, 1995)、(3) 同著 PCT/U S 96/0330 2, International Publication No. WO96/30421 (October 3, 1996)、(4) M. Sawamotoらの報告、“Ruthenium-mediated Living Radical polymerization of Methyl Methacrylate” Macromolecules, 1996, 29, 1070. などが知られている。

【0011】本発明者らは、このリビングラジカル重合法に着目し、活性化剤として遷移金属とその配位子を使用し、これらの存在下、重合開始剤を使用して、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとを、適宜の順にリビングラジカル重合させることにより、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体、つま

り、A-B型またはB-A型のブロック共重合体や、A-B-A型などの3ブロックないしそれ以上のブロック共重合体を、容易に生成できることを見出した。

【0012】遷移金属としては、Cu、Ru、Fe、Rh、VまたはNiがあり、通常、これら金属のハロゲン化物（塩化物、臭化物など）の中から、用いられる。また、配位子は、遷移金属を中心にして配位して錯体を形成するものであつて、ビビリジン誘導体、メルカプタン誘導体、トリフルオレート誘導体などが好ましく用いられる。遷移金属とその配位子の組み合わせの中でも、 Cu^{+1} -ビビリジン錯体が、重合の安定性や重合速度の面で、最も好ましい。

【0013】重合開始剤としては、 α -位にハロゲンを含有するエステル系またはスチレン系誘導体が好ましく、とくに2-ブロモ（またはクロロ）プロピオン酸誘導体、塩化（または臭化）1-フエニル誘導体が好ましく用いられる。具体的には、2-ブロモ（またはクロロ）プロピオン酸メチル、2-ブロモ（またはクロロ）プロピオン酸エチル、2-ブロモ（またはクロロ）-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ブロモ（またはクロロ）-2-メチルプロピオン酸エチル、塩化（または臭化）1-フエニルエチルなどが挙げられる。

【0014】本発明において、重合性モノマーのひとつであるスチレン系モノマーには、スチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレンなどがある。また、重合性モノマーの他のひとつであるアクリル系モノマーは、一般式(1A)： $CH_2=CR^1COOR^2$ （式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数2～14のアルキル基である）で表されるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルであつて、とくに（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸イソノニルなどの炭素数4～12のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましく用いられる。

【0015】なお、アクリル系モノマーとしては、上記のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルとともに、これと共重合可能な改質用モノマーを併用できる。この場合、良好な粘着特性を得るため、改質用モノマーがアクリル系モノマー全体の50重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下であるのがよい。改質用モノマーとしては、（メタ）アクリルアミド、マレイン酸のモノまたはジエステル、グリシジル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、（メタ）アクリロリイルモルホリンなどが挙げられる。

【0016】上記のリビングラジカル重合法において、最初に、スチレン系モノマーを重合させ、つぎに、アクリル系モノマーを加えてこのモノマーの重合を続けると、A-B型のブロック共重合体を生成することができ

る。その際、アクリル系モノマーは、スチレン系モノマーの重合添加率が少なくとも50重量%を超えた時点、通常は70重量%以上、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上となつた時点で、加えるようにするのが望ましい。また、上記とは逆に、最初に、アクリル系モノマーを重合させ、つぎに、スチレン系モノマーを加えて、このモノマーの重合を続けると、B-A型のブロック共重合体を生成することができ。その際、上記と同様に、スチレン系モノマーは、アクリル系モノマーの重合添加率が少なくとも50重量%を超えた時点、通常は70重量%以上、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上となつた時点で、加えるようにするのが望ましい。

【0017】また、上記のリビングラジカル重合法において、最初に、スチレン系モノマーを重合させ、つぎに、アクリル系モノマーを加えてこのモノマーの重合を続け、最後に、再びスチレン系モノマーを加えてこのモノマーの重合を続けるようにすると、A-B-A型のブロック共重合体を生成することができ。このような逐次的な重合を行う場合に、後のモノマーを加えるときは、前のモノマーの重合転化率が少なくとも50重量%を超えた時点、通常は60重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上となつた時点で、加えるようにするのが望ましい。

【0018】また、上記三段の重合後にさらにアクリル系モノマーを加えてこのモノマーの重合を続けると、A-B-A-B型のブロック共重合体を生成でき、その後、さらにスチレン系モノマーを加えてこのモノマーの重合を続けると、A-B-A-B-A型のブロック共重合体を生成できる。一方、上記とは逆に、最初に重合させるモノマーをアクリル系モノマーとし、上記と同様に交互にリビングラジカル重合させると、B-A-B型、B-A-B-A型、B-A-B-A-B型などのブロック共重合体を生成できる。つまり、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとを交互にリビングラジカル重合させることにより、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとが交互に少なくとも3ブロック結合した種々のブロック共重合体を生成することができる。

【0019】なお、これら少なくとも3ブロックが結合したブロック共重合体においては、ブロック共重合体を構成する2個またはそれ以上のスチレン系ポリマーブロックAは、各モノマー組成が同一である必要はなく、各モノマー組成が異なるスチレン系ポリマーブロックA1、A2、A3などで構成されていてもよい。同様に、ブロック共重合体を構成する2個またはそれ以上のアクリル系ポリマーブロックBは、各モノマー組成が異なる

アクリル系ポリマーブロックB1, B2, B3などで構成されていてもよい。

【0020】本発明では、通常は、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとを交互にリビングラジカル重合させるのが望ましい。しかし、上記したスチレン系ポリマーブロックA同志(A1, A2, A3など)の各モノマー組成やアクリル系ポリマーブロックB同志(B1, B2, B3など)の各モノマー組成が異なっていて、その差異が特性上明確なときは、場合により、リビングラジカル重合のモノマー順を変更して、たとえば、A1-A2-B型、B1-B2-A型、A1-A2-B-A3型、B1-B2-A-B3型、A1-B-A2-A3型、B1-A-B2-B3型、A1-B1-A2-A3-B2型など、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとが必ずしも交互に結合していない、3ブロックないしそれ以上のブロック共重合体を生成することもできる。

【0021】上記のリビングラジカル重合において、重合開始剤としては、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーからなる重合性モノマー全体(後述する分子内に水酸基を有する単量体や分子内にエポキシ基を有する単量体を使用するときは、これらの単量体を含めた重合性モノマー全体)に対し、通常0.01~10モル%、好ましくは0.1~5モル%(より好ましくは0.1~2モル%)の割合で用いられる。また、遷移金属の使用量は、ハロゲン化物などの形態として、上記の重合開始剤1モルに対して、通常0.01~3モル、好ましくは0.1~1モルの割合で用いられる。さらに、その配位子は、上記の遷移金属(ハロゲン化物などの形態)1モルに対して、通常1~5モル、好ましくは2~3モルの割合で用いられる。重合開始剤と活性化剤とをこのような使用割合にすると、リビングラジカル重合の反応性、生成ポリマーの分子量などに好結果が得られる。

【0022】このようなリビングラジカル重合は、無溶剤でも進行させることができるし、酢酸ブチル、トルエン、キシレンなどの溶剤の存在下で進行させてもよい。溶剤を用いる場合、重合速度の低下を防ぐため、重合終了後の溶剤濃度が50重量%以下となる少量の使用量とするのがよい。無溶剤または少量の溶剂量でも、重合熱の制御などに関する安全性の問題はとくになく、むしろ溶剤削減によつて経済性や環境対策などの面で好結果が得られる。また、重合条件としては、重合速度や触媒の失活の点より、70~130℃の重合温度で、最終的な分子量や重合温度にも依存するが、約1~100時間の重合時間とすればよい。

【0023】このようにして生成されるブロック共重合体は、A-B型のブロック共重合体ではスチレン系ポリマーブロックAが起点となりこれに式(1); $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ (式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数2~14のアルキル基であ

る)で表される構造単位を有するアクリル系ポリマーブロックBが結合した構造をとり、またB-A型のブロック共重合体では上記同様のアクリル系ポリマーブロックBが起点となりこれにスチレン系ポリマーブロックAが結合した構造をとる。A-B-A型のブロック共重合体ではスチレン系ポリマーブロックAが起点となりこれに上記同様のアクリル系ポリマーブロックBとスチレン系ポリマーブロックAとが順次結合した構造をとり、さらにB-A-B型のブロック共重合体では上記同様のアクリル系ポリマーブロックBが起点となりこれにスチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとが順次結合した構造をとる。このような少なくとも2ブロックが結合したブロック共重合体は、汎用されるスチレン-イソプレン-スチレン系ブロック共重合体にみられるようなマイクロドメイン構造を示し、これが粘着剤として応用したときの粘着力と凝集力とのバランス特性に好結果を与えるものと推測される。

【0024】このような少なくとも2ブロックが結合したブロック共重合体において、スチレン系ポリマーブロックAの割合は、A-B型やB-A型のブロック共重合体では、共重合体全体の50重量%を超えない範囲、好ましくは40重量%を超えない範囲、より好ましくは5~20重量%の範囲内であるのがよく、またA-B-A型やB-A-B型などの少なくとも3ブロックが結合したブロック共重合体では、共重合体全体の60重量%を超えない範囲、好ましくは5~40重量%の範囲内であるのがよい。スチレン系ポリマーブロックAの割合があまりに多すぎると、粘着剤に要求される粘弾特性に欠け、粘着剤用として固すぎるポリマーとなり、好ましくない。また、スチレン系ポリマーブロックAの割合があまりに少なすぎても、粘着剤に必要な凝集力に劣り、やはり好ましくない。

【0025】なお、本発明では、重合性モノマーとして、スチレン系モノマーおよびアクリル系モノマーのほかに、必要により、分子内にエポキシ基ないし水酸基を有する単量体が用いられることがある。この場合、これらの単量体の添加時期により、これらの単量体由来する構造単位がスチレン系ポリマーブロックAかアクリル系ポリマーブロックBかのどちらかに含まれてくる。よつて、ブロック共重合体全体とは、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとの合計を意味するが、各ブロックA, Bには上記の分子内に水酸基ないしエポキシ基を有する単量体由来する構造単位も含まれるものである。

【0026】本発明において、このような少なくとも2ブロックが結合したブロック共重合体は、粘着特性や塗布性の点より、数平均分子量が通常5,000~50,000の範囲、好ましくは10,000~200,000の範囲にあるのがよい。上記の数平均分子量とは、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ

一) 法によるポリスチレン換算にて求められる値を意味するものである。

【0027】さらに、このようなブロック共重合体は、これを最終的に架橋処理する際に、その架橋処理を容易にするために、ポリマー鎖中に適宜の官能基を有していることが望ましい。官能基の種類としては、架橋処理の方法に応じて適宜選択され、たとえば、架橋剤として多官能イソシアネートを用いて加熱により架橋処理する方法では、上記架橋剤と反応する官能基として水酸基を有していることが望ましい。また、上記多官能イソシアネートの使用による反応時間の制御、つまりポットライフの問題を改善するため、エポキシ架橋処理する方法では、ポリマー鎖中の官能基としてエポキシ基または水酸基を有していることが好ましい。

【0028】前者の架橋処理に適したポリマー鎖中に水酸基を有するブロック共重合体は、重合開始剤として分子内に水酸基を有するものを使用したり、重合性モノマーの1種として分子内に水酸基を有する単量体を使用することにより、さらにはこれらを組み合わせることにより、容易に生成することができる。

【0029】分子内に水酸基を有する重合開始剤を使用すると、ポリマー鎖の開始末端に上記水酸基を導入させることができる。このような重合開始剤としては、 α -位にハロゲン含有するエステル系またはスチレン系誘導体であつて、その分子内に水酸基を有するものが好ましい。具体的には、2-ブロモ（またはクロロ）プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、2-ブロモ（またはクロロ）プロピオン酸4-ヒドロキシブチル、2-ブロモ（またはクロロ）-2-メチルプロピオン酸2-ヒドロキシエチル、2-ブロモ（またはクロロ）-2-メチルプロピオン酸4-ヒドロキシブチルなどが挙げられる。なお、これら分子内に水酸基を有する重合開始剤は、分子内に水酸基を有しない前記の重合開始剤と併用してもよく、この場合、両者の合計量が前記範囲となるようにすればよい。

【0030】分子内に水酸基を有する単量体を使用すると、この単量体の添加時点に応じてポリマー鎖の任意位置に水酸基を導入できる。このような単量体には、式(2A)： $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{COOR}^4$ （式中、 R^3 は水素原子またはメチル基、 R^4 は水酸基を少なくとも1個有する炭素数2～6のアルキル基である）で表されるアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステルが用いられる。具体的には、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらの単量体は、良好な粘着特性を維持させるため、重合性モノマー全体の10重量%以下、好ましくは5重量%以下の使用量とするのがよい。

【0031】分子内に水酸基を有する重合開始剤と、分子内に水酸基を有する単量体を併用すると、架橋後の粘着特性により好結果が得られる。とくに、上記単量体を重合後期に添加する、つまり最終段目（たとえば、A-B型やB-A型では二段目、A-B-A型やB-A-B型では三段目）のポリマーブロックの形成時にポリマー転化率が80重量%以上に達した時点で添加すると、ポリマー鎖の停止末端に上記単量体の水酸基を導入でき、これとポリマー鎖の開始末端に導入される重合開始剤に由来する水酸基とにより、2個以上の水酸基がブロック共重合体にテレケリツク的に導入されることになる。その結果、架橋反応でポリマーが直線状に延長され、架橋間距離のばらつきの小さい均一な架橋ポリマーが得られることになり、これが粘着特性の向上に好結果をもたらすものである。

【0032】また、エポキシ架橋処理に適したポリマー鎖中にエポキシ基または水酸基を有するブロック共重合体には、(イ)1分子中に少なくとも2個のエポキシ基が含まれているブロック共重合体、(ロ)1分子中に少なくとも1個のエポキシ基と少なくとも1個の水酸基が含まれているブロック共重合体、および(ハ)1分子中に少なくとも2個の水酸基が含まれているブロック共重合体などがある。

【0033】上記(イ)のブロック共重合体は、エポキシ基が分子鎖末端または末端近傍部に含まれているのが望ましい。このようなブロック共重合体は、スチレン系モノマーおよびアクリル系モノマー以外のモノマーとして、分子内にエポキシ基を有する単量体を使用し、またこの単量体とともに、分子内にエポキシ基を有する重合開始剤を使用することにより、容易に合成できる。

【0034】リビングラジカル重合に際し、分子内にエポキシ基を有する単量体を使用すると、その添加時点に応じて、ポリマー鎖の任意位置にエポキシ基を導入できる。そこで、上記単量体を重合後期に添加する、つまりスチレン系モノマーおよびアクリル系モノマーの重合転化率が80重量%以上に達した時点で添加すると、ポリマー鎖の停止末端またはその近傍部にエポキシ基を導入でき、その際、1分子中に2個の開始点を有する重合開始剤を用いると、2個のエポキシ基が共重合体分子鎖にテレケリツク型に導入される。また、上記単量体を重合初期と重合後期に分けて添加して、ポリマー鎖の開始末端またはその近傍部と停止末端またはその近傍部とにエポキシ基を導入すれば、上記同様のテレケリツク型にすることができる。このようなブロック共重合体は、エポキシ架橋処理して硬化させたときに、共重合体分子鎖がより直線状に延長され、架橋間距離のばらつきの小さい均一な架橋ポリマーを生成し、粘着特性の向上に好結果を与える。

【0035】上記の分子内にエポキシ基を有する単量体は、式(3A)： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{COOR}^6$ （式中、

R⁵ は水素またはメチル基、R⁶ はエポキシ基を含有するアルキル基である)で表されるものである。具体的には、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、6-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これら単量体の使用量としては、良好な粘着特性を維持させるため、通常、重合性モノマー全体の40重量%以下、好ましくは4重量%以下であるのがよい。

【0036】また、分子内にエポキシ基を有する重合開始剤を使用すると、ポリマー鎖の開始末端にエポキシ基を導入できる。そこで、前記した分子内にエポキシ基を有する単量体を重合後期に添加して、ポリマー鎖の停止末端またはその近傍部にエポキシ基を導入する一方、上記の分子内にエポキシ基を有する重合開始剤を使用して、ポリマー鎖の開始末端にエポキシ基を導入すると、2個のエポキシ基が共重合体分子鎖にテレケリツク型に導入されることになる。その結果、このブロック共重合体をエポキシ架橋処理して硬化させると、共重合体分子鎖がより直線状に延長されて、架橋間距離のばらつきの小さい均一な架橋ポリマーを生成し、粘着特性の向上に好結果が得られる。

【0037】上記の分子内にエポキシ基を有する重合開始剤としては、 α -位にハロゲン含有するエステル系またはスチレン系誘導体であつて、その分子内にエポキシ基を有するもので、リビングラジカル重合の進行を阻害するものでない限り、使用することができる。具体的には、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸グリシジル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸グリシジル、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチルなどを挙げることができる。

【0038】上記(ロ)のブロック共重合体は、エポキシ基が分子鎖の一方の末端または末端近傍部に含まれ、水酸基が上記分子鎖の他方の末端または末端近傍部に含まれているのが望ましい。このようなブロック共重合体は、たとえば、① スチレン系モノマーおよびアクリル系モノマー以外のモノマーとして分子内にエポキシ基を有する単量体と分子内に水酸基を有する単量体とを併用することにより、また、② 分子内にエポキシ基を有する単量体とともに分子内に水酸基を有する重合開始剤を使用することにより、さらには、③ 分子内に水酸基を有する単量体とともに分子内にエポキシ基を有する重合開始剤を使用することにより、いずれも、容易に合成することができる。

【0039】上記③の方法では、分子内にエポキシ基を有する単量体を重合初期に添加するとともに、分子内に

水酸基を有する単量体を重合後期に添加することにより、またこれとは逆に、分子内に水酸基を有する単量体を重合初期に添加するとともに、分子内にエポキシ基を有する単量体を重合後期に添加することにより、ポリマー鎖の開始末端またはその近傍部にエポキシ基(または水酸基)を、停止末端またはその近傍部に水酸基(またはエポキシ基)を導入することができ、これによりエポキシ基と水酸基が共重合体分子鎖にテレケリツク型に導入されることになる。その結果、このブロック共重合体をエポキシ基相互間でまたはエポキシ基と水酸基との間で架橋して硬化させることにより、共重合体分子鎖がより直線状に延長されて、架橋間距離のばらつきの小さい均一な架橋ポリマーを生成し、粘着特性の向上に好ましい結果が得られる。

【0040】上記②の方法では、分子内に水酸基を有する重合開始剤を使用して、ポリマー鎖の開始末端に水酸基を導入するとともに、分子内にエポキシ基を有する単量体を重合後期に添加して、ポリマー鎖の停止末端またはその近傍部にエポキシ基を導入すると、エポキシ基と水酸基とが共重合体分子鎖にテレケリツク型に導入される。同様に、上記③の方法では、分子内にエポキシ基を有する重合開始剤を使用して、ポリマー鎖の開始末端にエポキシ基を導入するとともに、分子内に水酸基を有する単量体を重合後期に添加して、ポリマー鎖の停止末端またはその近傍部に水酸基を導入すると、エポキシ基と水酸基とがやはり共重合体分子鎖にテレケリツク型に導入される。これらのブロック共重合体も、前記と同様に、エポキシ基相互間でまたはエポキシ基と水酸基との間で架橋し硬化させることにより、共重合体分子鎖がより直線状に延長されて、架橋間距離のばらつきの小さい均一な架橋ポリマーを生成し、粘着特性の向上に好結果が得られる。

【0041】上記(ハ)のブロック共重合体は、水酸基が分子鎖末端または末端近傍部に含まれているのが望ましい。このようなブロック共重合体は、スチレン系モノマーおよびアクリル系モノマー以外のモノマーとして、分子内に水酸基を有する単量体を使用することにより、またこれと分子内に水酸基を有する重合開始剤を使用することにより、容易に合成することができる。

【0042】分子内に水酸基を有する単量体を重合後期に添加して、ポリマー鎖の停止末端またはその近傍部に水酸基を導入し、その際に1分子中に2個の開始点を有する重合開始剤を使用することにより、また上記単量体を重合初期と重合後期に分けて添加してポリマー鎖の開始末端またはその近傍部と停止末端またはその近傍部に水酸基を導入することにより、さらには、分子内に水酸基を有する単量体を重合後期に添加してポリマー鎖の停止末端またはその近傍部に水酸基を導入するとともに、分子内に水酸基を有する重合開始剤を使用してポリマー鎖の開始末端に水酸基を導入することにより、2個

の水酸基が共重合体分子鎖にテレケリツク型に導入されたブロック共重合体を合成できる。このようなブロック共重合体にあつては、これにエポキシ架橋助剤を配合して、そのエポキシ基と上記共重合体の水酸基との間でエポキシ架橋を行わせることにより、共重合体分子鎖がより直線状に延長され、架橋間距離のばらつきの小さい均一な架橋ポリマーを生成し、粘着特性の向上に好結果が得られる。

【0043】本発明においては、このようなブロック共重合体を架橋処理して、主鎖延長と網状化とを同時に行わせ、分子鎖長の長い架橋ポリマーを生成させ、この架橋ポリマーを粘着剤の主剤成分とすることにより、粘着特性を高度に満足する、とくに粘着力と凝集力のバランス特性にすぐれ、また耐熱性にもすぐれた粘着剤組成物とする。ここで、架橋処理の方法は限定されず、公知の種々の方法を採用できるが、とくに有効な方法のひとつは、既述したように、ブロック共重合体がポリマー鎖中に水酸基を有するものである場合に、このブロック共重合体に架橋剤として多官能イソシアネートを加えて、上記ブロック共重合体の水酸基とイソシアネート基とを加熱により反応させる方法である。

【0044】多官能イソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、これらジイソシアネートと多価アルコール、たとえばプロパントリオールなどとの付加物、あるいはこれらジイソシアネートが三量化したトリシアヌル誘導体などが挙げられる。また、これら多官能イソシアネートのブロック体、具体的には、アセト酢酸エチル、メチルエチルケトオキシム、カプロラクタムなどで保護した化合物を、架橋処理時に加熱により活性化させて、使用してもよい。

【0045】このような多官能イソシアネートの使用量としては、ブロック共重合体に含まれる水酸基数に応じて決められるが、通常は、ブロック共重合体100重量部あたり、0.05～5重量部の使用割合とするのがよい。多すぎると接着力が低下し、少なすぎると凝集力が不足する。なお、上記の架橋処理に際しては、通常、50～150℃に加熱して行うことができ、その際、錫化

合物などの触媒を用いて、架橋速度を促進させるようにしてもよい。

【0046】架橋処理の他の有効な方法は、ブロック共重合体がポリマー鎖中にエポキシ基または水酸基を有するもの、とくに前記(イ)～(ハ)のブロック共重合体である場合に、これにオニウム塩系硬化触媒と必要によりエポキシ系架橋助剤を加えて、紫外線照射によりエポキシ架橋処理する方法である。この方法は、多官能イソシアネートを用いた加熱方式に比べ、省エネルギー性、効率性、支持体に耐熱性が要求されない(つまり適用対象の非制約性)などの点で有利である。

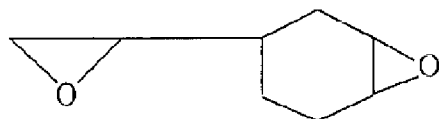
【0047】エポキシ系架橋助剤は、分子内に2個またはそれ以上のエポキシ基を有する化合物であり、たとえばエチレングリコールジグリシジルエーテル(以下、EGDと略称する)、グリセリンジグリシジルエーテル、後記の式(E1)で表されるビニルシクロヘキシレンジオキサイド、後記の式(E2)で表されるリモネンジオキサイド、後記の式(E3)で表される3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート(以下、BEPと略称する)、後記の式(E4)で表されるビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、後記の式(E5)で表される三官能性エポキシ化合物(以下、3EPと略称する)、後記の式(E6)で表される四官能性エポキシ化合物(以下、4EPと略称する)などが挙げられる。

【0048】これらのエポキシ系架橋助剤は、ブロック共重合体が前記(イ)、(ロ)のブロック共重合体である場合、そのポリマー鎖中にエポキシ基を有しているため、エポキシ架橋処理を行う上で必須の成分ではなく、使用しても使用しなくてもよい。一方、前記(ハ)のブロック共重合体は、ポリマー鎖中にエポキシ基を有していないため、これを使用しなければ、エポキシ架橋処理を行えない。このようなエポキシ系架橋助剤を使用するにあたり、その使用量としては、良好な粘着特性を得るため、ブロック共重合体100重量部あたり、通常50重量部以下、好ましくは30重量部以下となるようにするのがよい。

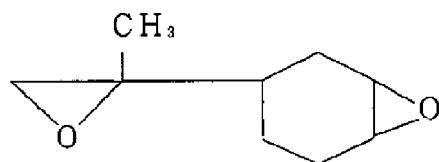
【0049】

【化1】

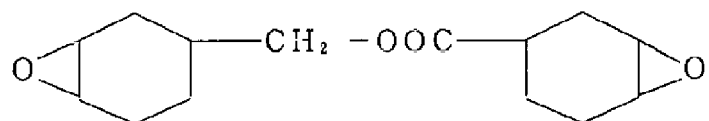
<式(E1) : ビニルシクロヘキシジオキサイド>



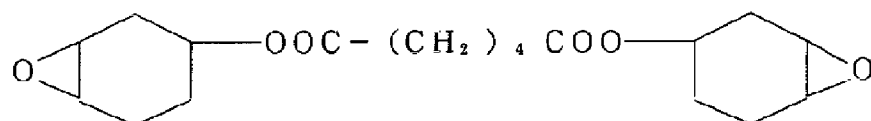
<式(E2) : リモネンジオキサイド>



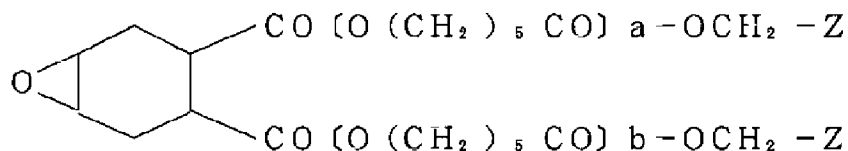
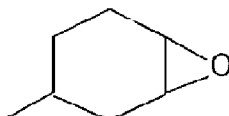
<式(E3) : B E P >



<式(E4) : ビス- (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) アジペート >

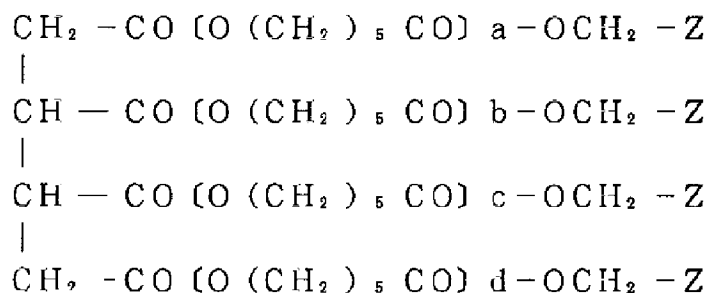
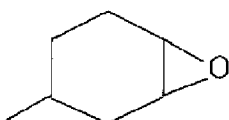


<式(E5) : 3EP>

(式中、 $a + b = 1$ であり、Zはつぎの式；

で表される 3, 4-エポキシシクロヘキシル基である)

<式(E6) : 4EP>

(式中、 $a + b + c + d = 3$ であり、Zはつぎの式；

で表される 3, 4-エポキシシクロヘキシル基である)

【0051】また、使用する上記のオニウム塩系硬化触媒としては、 $\text{ArN}_2^+ \text{Q}^-$ 、 $\text{Y}_3\text{S}^+ \text{Q}^-$ または $\text{Y}_2\text{I}^+ \text{Q}^-$ 〔式中、Arはビス(ドデシルフエニル)基などのアリール基、Yはアルキル基もしくは上記同様のアリール基、 Q^- は BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 SbCl_6^- 、 HSO_4^- 、 Cl^- などの非塩基性かつ求核性の陰イオンである〕で表されるジアゾニウム塩、スルホニウム塩またはヨードニウム塩などが好ましく用いられる。

【0052】具体的には、ビス(ドデシルフエニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ト

ーブチルフエニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロフオスフェート、ビス(トーブチルフエニル)ヨードニウム・トリフルオロメタンスルホオネート、トリフエニルスルフォニウム・トリフルオロメタンスルホオネート、ビフエニルヨードニウム・トリフルオロメタンスルホオネート、フエニルー(3-ヒドロキシーペンタデシルフエニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネート、ジアリールヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフエニル)ボレートおよびこれら成分を含む化合物などが挙げられる。また、上記の成分を含んでなる各種の混合物、たとえば、ビス(ドデシルフエニル)ヨードニ

ウム・ヘキサフルオロアンチモネートを45重量%含む化学品である東芝シリコン（株）製の「UV-9380C」なども使用できる。これらオニウム塩系硬化触媒の使用量は、ブロック共重合体100重量部あたり、通常0.01~20重量部、好ましくは0.1~5重量部とするのがよい。過少では架橋反応による硬化性に乏しく、過多となると粘着特性が悪くなる。

【0053】このようなオニウム塩系硬化触媒の存在下、紫外線を照射する方式では、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどの適宜の紫外線源を用いて行うことができる。照射量はとくに限定されないが、通常は50mJ~5J/cm²とするのがよい。その際、必要により、短波長側の紫外線をカットするフィルタやポリエステルシートを使用してもよい。また、照射温度はとくに限定されないが、通常は室温~120℃の条件を選択することができる。

【0054】本発明の粘着剤組成物は、上記したようなスチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を上述のように架橋処理してなる架橋ポリマーを主剤成分とするほか、必要により、粘着付与樹脂、充填剤、老化防止剤、顔料などの一般の粘着剤組成物に配合される各種の添加剤を含ませることができる。

【0055】本発明の粘着シート類は、支持体の片面または両面に架橋処理する前の粘着剤用組成物を塗工し、必要により乾燥したのち、前記方法で架橋処理することにより、厚さが片面で通常10~100μmとなる粘着剤組成物からなる層を形成して、テープ状やシート状などの形態としたものである。支持体には、紙、プラスチッククラミネート紙、布、プラスチッククラミネート布、プラスチックフィルム、金属箔、発泡体などが用いられる。また、支持体上に粘着剤用組成物を塗工する手段には、ホットメルトコート、コンマロール、グラビアコート、ロールコート、キスコート、スロットダイコート、スクイズコートなどが用いられる。

【0056】

【実施例】以下に、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。まず、実施例1~30として、A-B型またはB-A型のブロック共重合体を多官能イソシアネートで架橋処理してなる架橋ポリマーを含有する粘着剤組成物について、比較例1, 2の粘着剤組成物と対比して、説明する。

【0057】なお、上記実施例で用いたA-B型のブロック共重合体(1)~(15)およびB-A型のブロック共重合体(16)と、比較例で用いたランダム共重合体(1)は、それぞれ下記の製造例1~16および比較製造例1により、製造したものである。また、これらの製造例において、製造原料としては、大部分は市販の原料を用いたが、分子内に水酸基を有する重合開始剤である、2-ブロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル（以下、単に2-

-H2PNという）、2-ブロモプロピオン酸4-ヒドロキシブチル（以下、単に2-H4PNという）、2-ブromo-2-メチルプロピオン酸2-ヒドロキシエチル（以下、単に2-H2MPNという）、2-ブromo-2-メチルプロピオン酸4-ヒドロキシブチル（以下、単に2-H4MPNという）は、それぞれ、下記の方法で合成したものである。

【0058】<2-H2PNの合成>ジシクロヘキシルカルボジイミド4.1g（20ミリモル）と無水エチレングリコール5g（81ミリモル）とピリジン1ミリリットル（12ミリモル）を反応容器に入れ、これにアセトン14ミリリットルおよび2-ブromoプロピオン酸1.5ミリリットル（16.7ミリモル）を発熱反応を抑えるために氷浴で冷却しながら、添加した。終夜反応後、析出物をろ去し、これに酢酸エチル20ミリリットルと飽和食塩水15ミリリットルを加え、よく振とうした。しばらく静置したのち、上層の酢酸エチル層を希塩酸で2回、飽和食塩水15ミリリットルでも3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去したのち、酢酸エチルを減圧溜去し、粗生成物を得た。このようにして得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー法（展開溶剤：酢酸エチル/ヘキサン=1/1混合溶剤）で精製して、目的物である2-H2PNを得た。この2-H2PNの収率は、1.4g（43重量%）であった。

【0059】<2-H4PN、2-H2MPNおよび2-H4MPNの合成>無水エチレングリコールの代わりに1, 4-ブタンジオールを用いた以外は、2-H2PNの合成と同様の操作により、2-H4PNを合成した。また、2-ブromoプロピオン酸の代わりに2-ブromo-2-メチルプロピオン酸を用いた以外は、2-H2PNの合成と同様の操作により、2-H2MPNを合成した。さらに、無水エチレングリコールの代わりに1, 4-ブタンジオールを、2-ブromoプロピオン酸の代わりに2-ブromo-2-メチルプロピオン酸を用いた以外は、2-H2PNの合成と同様の操作により、2-H4MPNを合成した。

【0060】製造例1

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン45.5g（438ミリモル）を加え、これに2, 2'-ビピリジン2.05g（13.1ミリモル）を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅626mg（4.36ミリモル）を加えて、反応系を90℃に加熱し、重合開始剤として2-H2MPNを923mg（4.37ミリモル）加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、90℃で12時間重合した。重合率（加熱して揮発成分を除去したポリマー重量を揮発成分を除去する前の重合溶液そのままのポリマー重量で割った値；以下同じ）が80重量%以上であることを確認したのち、これ

にアクリル酸 n -ブチル 182 g (1, 420 ミリモル) をラバーセプトラムから添加し、さらに 20 時間加熱した。

【0061】重合率が再び 80 重量%以上であることを確認してから、重合系に 6-ヒドロキシヘキシルアクリレート 1.13 g (6.56 ミリモル) を添加して、終夜重合した。このようにして得られた重合物を酢酸エチルに 20 重量%程度に希釈して、触媒をろ去した。最後に、酢酸エチルを溜去し、減圧加熱 (60℃) して、油状ポリマーである A-B 型のブロック共重合体 (1) を製造した。

【0062】製造例 2～14

スチレンの仕込み量、重合開始剤の種類と量、水酸基含有単量体の種類と量を、表 1 のように変更した以外は、製造例 1 と同様の手法により、油状ポリマーである A-

B 型のブロック共重合体 (2)～(14) を製造した。各重合に際して、臭化銅の使用量は重合開始剤と同モル量とし、2, 2'-ビピリジンはその 3 倍モル量使用した。

【0063】なお、表 1 において、「BA」はアクリル酸 n -ブチル、「2-BEMP_N」は 2-ブromo-2-メチルプロピオン酸エチル、「2-CEMP_N」は 2-クロロ-2-メチルプロピオン酸エチル、「2-HEA」は 2-ヒドロキシエチルアクリレート、「6-HHA」は 6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、である。また、表 1 に記載される () 内の数値は、各原料成分のモル数 (ミリモル) を示したものである。さらに、表 1 には、製造例 1 の使用原料などについても、参考のために、併記した。

【0064】

表 1

	スチレン (ミリモル)	BA (ミリモル)	重合開始剤 (ミリモル)	水酸基含有単量 体 (ミリモル)
製造例 1	45.5 g (438)	182 g (1420)	2-H ₂ MPN (4.37)	6-HHA (6.56)
製造例 2	22.8 g (219)	"	" (")	" (")
製造例 3	34.2 g (329)	"	" (")	" (")
製造例 4	45.5 g (438)	"	" (10.9)	" (16.4)
製造例 5	"	"	" (3.12)	" (4.68)
製造例 6	"	"	" (4.37)	" (8.74)
製造例 7	"	"	" (")	" (4.37)
製造例 8	"	"	" (")	2-HEA (6.56)
製造例 9	"	"	2-H ₄ MPN (")	6-HHA (")
製造例 10	"	"	2-H ₂ PN (")	" (")
製造例 11	"	"	2-H ₄ PN (")	" (")
製造例 12	"	"	2-BEMP _N (")	" (")
製造例 13	"	"	2-CEMP _N (")	" (")
製造例 14	"	"	2-H ₂ MPN (")	使用せず

【0065】上記の製造例 1～14 により製造した A-B 型のブロック共重合体 (1)～(14) について、数平均分子量 [M_n]、重量平均分子量 [M_w] およびポリマー分散度 [M_w/M_n] を測定した。結果は、表 2 に示さ

れるとおりであつた。なお、分子量の測定は、本文中に記載した GPC 法により、行つたものである。

【0066】

表2

	ブロック共重合体 の試料番号	Mn ($\times 1,000$)	Mw ($\times 1,000$)	Mw/Mn
製造例1	ブロック共重合体 (1)	51.8	89.6	1.73
製造例2	ブロック共重合体 (2)	46.7	88.3	1.89
製造例3	ブロック共重合体 (3)	47.3	83.7	1.77
製造例4	ブロック共重合体 (4)	21.1	43.5	2.06
製造例5	ブロック共重合体 (5)	72.0	147.6	2.05
製造例6	ブロック共重合体 (6)	53.2	88.8	1.67
製造例7	ブロック共重合体 (7)	50.8	79.2	1.56
製造例8	ブロック共重合体 (8)	52.2	97.6	1.87
製造例9	ブロック共重合体 (9)	54.3	103.2	1.90
製造例10	ブロック共重合体 (10)	50.5	92.4	1.83
製造例11	ブロック共重合体 (11)	51.7	91.0	1.76
製造例12	ブロック共重合体 (12)	52.1	81.3	1.56
製造例13	ブロック共重合体 (13)	52.2	91.9	1.76
製造例14	ブロック共重合体 (14)	49.9	91.3	1.83

【0067】製造例15

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン45.5g (438ミリモル)を加え、これに2, 2'-ビピリジン2.05g (13.1ミリモル)を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅626mg (4.36ミリモル)を加え、反応系を90℃に加熱し、重合開始剤として2-H2MPNを923mg (4.37ミリモル)加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、90℃で13時間重合した。

【0068】重合率が80重量%以上であることを確認したのち、これにアクリル酸n-ブチル182g (1,420ミリモル)および6-ヒドロキシヘキシルアクリレート1.13g (6.56ミリモル)の混合物をラバーセプタムから添加し、これをさらに25時間加熱した。このようにして得られた重合物を酢酸エチルに20重量%程度に希釈して、触媒をろ去した。最後に、酢酸エチルを溜去し、減圧加熱(60℃)して、油状ポリマーであるA-B型のブロック共重合体(15)を製造した。このブロック共重合体は、数平均分子量〔Mn〕が52.1 \times 1,000、重量平均分子量〔Mw〕が93.1 \times 1,000であつて、ポリマーの分散度〔Mw/Mn〕は1.78であつた。

【0069】製造例16

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、アクリル酸n-ブチル182g (1,420ミリモル)を加え、これに2, 2'-ビピリジン2.05g (13.1ミリモル)を加えて、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅626mg (4.36ミリモル)を加え、反応系を11

0℃に加熱したのち、重合開始剤として2-H4MPNを923mg (4.37ミリモル)加えて、重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下で、90℃で13時間重合させた。重合率が80重量%以上であることを確認したのち、これにスチレン45.5g (438ミリモル)をラバーセプタムから添加して、さらに20時間加熱した。

【0070】重合率が90重量%以上であることを確認してから、重合系に6-ヒドロキシヘキシルアクリレート1.13g (6.56ミリモル)を加え、終夜重合した。得られた重合物を酢酸エチルに20重量%程度に希釈して、触媒をろ去した。最後に、酢酸エチルを溜去し、減圧加熱(60℃)して、油状ポリマーであるB-A型のブロック共重合体(16)を製造した。この共重合体は、数平均分子量〔Mn〕が50.8 \times 1,000、重量平均分子量〔Mw〕が101.1 \times 1,000で、ポリマーの分散度〔Mw/Mn〕は1.99であつた。

【0071】比較製造例1

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン45.5g (438ミリモル)、アクリル酸n-ブチル182g (1,420ミリモル)、2-メルカプトエタノール0.3g (3.84ミリモル)、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート1.13g (6.56ミリモル)および酢酸エチル400ミリリットルの混合物を投入し、これにアズイソブチロニトリル0.5gを加え、反応系を60℃で5時間加熱して、重合した。最後に、酢酸エチルを溜去し、減圧加熱(60℃)して、油状ポリマーであるランダム共重合体(1)を製造した。このランダム共重合体は、数平均分子量〔Mn〕が60.8 \times 1,000

0、重量平均分子量〔Mw〕が $122.3 \times 1,000$ で、ポリマーの分散度〔Mw/Mn〕は2.01であった。

【0072】実施例1

A-B型のブロック共重合体 (1) 4 g を酢酸エチル 2 ミリリットルで希釈し、これに、架橋触媒としてジブチル錫ラウレート の 1 重量%トルエン溶液 300 mg と、架橋剤としてジフェニルメタンジイソシアネートの 10 重量%トルエン溶液 300 mg とを加え、架橋処理前の粘着剤用組成物とした。つぎに、この組成物を、ギャップ 200 μ m のアプリケーションタにより、厚さが 27 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルムの上に塗布し、120℃で5分間、50℃で1終夜加熱乾燥して、上記ブロック共重合体 (1) を架橋処理してなる架橋ポリマーを

含有する粘着剤組成物層を形成し、粘着シートとした。

【0073】実施例2～30

ブロック共重合体と多官能イソシアネートの種類を、表3～表5のように変更し（両成分の使用量は変更なし）、他は実施例1と同様にして、各ブロック共重合体の架橋ポリマーを含有する粘着剤組成物層を形成し、粘着シートとした。

【0074】比較例1，2

ブロック共重合体 (1) に代えてランダム共重合体 (1) を使用し、また多官能イソシアネートとして表5に記載のものを使用し（両成分の使用量は変更なし）、他は実施例1と同様にして、粘着シートを作製した。

【0075】

表3

	ブロック共重合体	多官能イソシアネート
実施例1	ブロック共重合体 (1)	ジフェニルメタンジイソシアネート
実施例2	"	トリレンジイソシアネート
実施例3	"	ヘキサメチレンジイソシアネート
実施例4	"	ジフェニルメタンジイソシアネートのトリメチロールプロパン誘導体
実施例5	"	トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン誘導体
実施例6	"	ヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン誘導体
実施例7	"	ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌル環誘導体
実施例8	ブロック共重合体 (2)	ジフェニルメタンジイソシアネート
実施例9	"	トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン誘導体

【0076】

表 4

	ブロック共重合体	多官能イソシアネート
実施例10	ブロック共重合体 (3)	ジフェニルメタンジイソシアネート
実施例11	ブロック共重合体 (4)	〃
実施例12	ブロック共重合体 (5)	〃
実施例13	ブロック共重合体 (6)	〃
実施例14	ブロック共重合体 (7)	〃
実施例15	ブロック共重合体 (8)	〃
実施例16	ブロック共重合体 (9)	〃
実施例17	ブロック共重合体 (10)	〃
実施例18	ブロック共重合体 (11)	〃
実施例19	ブロック共重合体 (12)	〃
実施例20	ブロック共重合体 (13)	〃
実施例21	ブロック共重合体 (14)	〃
実施例22	ブロック共重合体 (15)	〃
実施例23	ブロック共重合体 (15)	トリレンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体

【 0 0 7 7 】

表 5

	ブロック共重合体 または ランダム共重合体	多官能イソシアネート
実施例24	ブロック共重合体 (16)	ジフェニルメタンジイソシアネート
実施例25	〃	トリレンジイソシアネート
実施例26	〃	ヘキサメチレンジイソシアネート
実施例27	〃	ジフェニルメタンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体
実施例28	〃	トリレンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体
実施例29	〃	ヘキサメチレンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体
実施例30	〃	ヘキサメチレンジイソシアネートの イソシアヌル環誘導体
比較例 1	ランダム共重合体 (1)	ジフェニルメタンジイソシアネート
比較例 2	〃	トリレンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体

【 0 0 7 8 】 上記の実施例 1 ～ 3 0 および比較例 1 , 2 の各粘着シートについて、下記の方法により、粘着力お

よび凝集力（クリープ）を測定した。これらの結果は、表6および表7に示されるとおりであった。

【0079】＜粘着力＞粘着シートを幅20mm、長さ80mmに切断し、これを幅40mm、長さ100mmのSUS-304板上に、重さ2Kgのゴムローラを1往復させて圧着したのち、室温で30分間放置した。これを引張り試験機を用いて、25℃で、300mm/分の速度で引き剥がし（180°ピール）、その剥離に要する力を測定

した。測定は2個のサンプルについて行い、その平均値を求めた。

【0080】＜凝集力＞粘着シートを幅10mm、長さ20mmの接着面積でベークライト板に貼り付け、40℃で500gの荷重をかけて、1時間あたりの落下距離を測定した。この移動距離が小さいほど凝集力が大きいことが一般に知られている。

【0081】

表6

	粘着力 (g/20mm幅)	凝集力 (mm/時間)
実施例1	585	0.25
実施例2	665	0.20
実施例3	650	0.35
実施例4	530	0.14
実施例5	573	0.11
実施例6	569	0.09
実施例7	622	0.11
実施例8	582	0.44
実施例9	531	0.25
実施例10	590	0.32
実施例11	565	0.70
実施例12	458	0.15
実施例13	517	0.09
実施例14	594	0.89
実施例15	571	0.33
実施例16	573	0.26
実施例17	540	0.27
実施例18	520	0.24
実施例19	630	0.70
実施例20	685	0.95
実施例21	605	0.70
実施例22	497	0.37
実施例23	478	0.31

【0082】

表 7

	粘着力 (g/20mm幅)	凝集力 (mm/時間)
実施例24	627	0.45
実施例25	642	0.54
実施例26	662	0.60
実施例27	578	0.22
実施例28	563	0.30
実施例29	522	0.35
実施例30	685	0.43
比較例 1	320	0.24
比較例 2	295	0.11

【0083】上記の表6および表7から明らかなように、本発明の実施例1～30の粘着シートは、いずれも、粘着力および凝集力の大きい、すぐれた粘着特性を示すが、比較例1、2の粘着シートは、粘着力に劣っていることがわかる。

【0084】つぎに、実施例31～54として、A-B型のブロック共重合体をエポキシ架橋処理してなる架橋ポリマーを含有する粘着剤組成物について、比較例31、32の粘着剤組成物と対比して、説明することにする。なお、上記実施例で使用したブロック共重合体(31)～(41)と比較例で使用したランダム共重合体(42)、(43)は、それぞれ、下記の製造例31～41と比較製造例31、32により、製造したものである。

【0085】なおまた、下記の製造例31～41において、重合開始剤である、2-ブロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル（以下、単に2-H2PNという）、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸2-ヒドロキシエチル（以下、単に2-H2MPNという）、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（以下、単に2-MPEという）、2-ブロモプロピオン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（以下、単に2-HPEという）は、それぞれ、下記の方法で合成したものである。

【0086】＜2-H2PNの合成＞ジシクロヘキシルカルボジイミド4.1g（20ミリモル）、無水エチレングリコール5g（81ミリモル）とピリジン1ml（12ミリモル）を反応容器に入れ、これにアセトン14mlと2-ブロモプロピオン酸1.5ml（16.7ミリモル）との混合物を、発熱反応を抑えるために、氷浴で冷却しながら、添加した。終夜反応させたのち、析出物をろ去し、これに酢酸エチル20mlと飽和食塩水15mlを加え、よく振とうした。しばらく静置後、上層の酢酸エチル層を希塩酸で2回、飽和食塩水15mlで3回洗浄したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去したのち、酢酸エチルを留

去し、粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー法（展開溶剤：酢酸エチル／ヘキサン＝1／1混合溶剤）で精製し、目的物である2-H2PNを得た。この2-H2PNの収量は1.4g（収率43％）であつた。

【0087】＜2-H2MPNの合成＞2-ブロモプロピオン酸の代わりに、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸を用いた以外は、上記の2-H2PNの合成と同様の操作により、2-H2MPNを合成した。

【0088】＜2-MPEの合成＞3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアルコール41.7g（326ミリモル）、トリエチルアミン50ml（359ミリモル）、ピリジン10ml（124ミリモル）およびアセトン350mlを反応容器に入れ、これにアセトン150mlと2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸ブロミド40.3ml（326ミリモル）との混合物を、発熱反応を抑えるために、氷浴で冷却しながら、添加した。終夜反応させたのち、析出物をろ去し、これからアセトンを減圧留去して、粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー法（展開溶剤：アセトン／ヘキサン＝2／1混合溶剤）で精製し、目的物である2-MPEを得た。この2-MPEの収量は34g（収率38％）であつた。

【0089】＜2-HPEの合成＞2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸ブロミドの代わりに、2-ブロモプロピオン酸ブロミドを用いた以外は、上記の2-MPEの合成と同様の操作により、2-HPEを合成した。

【0090】製造例31

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン45.5g（438ミリモル）を加え、これに2,2'-ビピリジン2.05g（13.1ミリモル）を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅626mg（4.36ミリモル）を加えて、反応系を90℃に加熱し、重合開始剤として2-H2MPNを923mg（4.37

ミリモル) 加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、90℃で12時間重合した。重合率(加熱して揮発成分を除去したポリマー重量を揮発成分を除去する前の重合溶液そのままのポリマー重量で割った値; 以下同じ)が80重量%以上であることを確認したのち、これにアクリル酸n-ブチル182g(1,420ミリモル)をラバーセプタムから添加し、さらに20時間加熱した。

【0091】重合率が再び80重量%以上であることを確認してから、重合系に6-ヒドロキシヘキシルアクリレート1.13g(6.56ミリモル)を添加して、終夜重合した。このようにして得られた重合物を酢酸エチルに20重量%程度に希釈して、触媒をろ去した。最後に、酢酸エチルを溜去し、減圧加熱(60℃)して、油状ポリマーであるA-B型のブロック共重合体(31)を製造した。

【0092】製造例32~41

表8

	スチレン の仕込み量 (ミリモル)	アクリル酸n- ブチルの 仕込み量 (ミリモル)	重合開始剤 の種類と量 (ミリモル)	水酸基またはエ ポキシ基含有単 量体の種類と量 (ミリモル)
製造例31	45.5g(438)	182g(1420)	2-H2MPN(4.37)	6-HHA(6.56)
製造例32	"()	"()	"()	"(4.37)
製造例33	22.8g(219)	"()	"()	"(6.56)
製造例34	45.5g(438)	"()	"(8.74)	"(8.74)
製造例35	"()	"()	"(4.37)	2-HHA(6.56)
製造例36	"()	"()	2-H2PN()	6-HHA()
製造例37	"()	"()	2-MPE()	3,4-ECMA()
製造例38	"()	"()	"()	"(4.37)
製造例39	"()	"()	2-HPE()	"(6.56)
製造例40	"()	"()	2-MPE()	6-HHA()
製造例41	"()	"()	2-H2MPN()	3,4-ECMA()

【0095】上記の製造例31~41により製造したA-B型のブロック共重合体(31)~(41)について、数平均分子量〔Mn〕、重量平均分子量〔Mw〕およびポリマー分散度〔Mw/Mn〕を測定した。結果は、表9に示

スチレンとアクリル酸n-ブチルの仕込み量、重合開始剤の種類と量、水酸基またはエポキシ基含有単量体の種類と量を、表8のようにした以外は、製造例31と同様の手法で重合処理して、油状ポリマーであるA-B型のブロック共重合体(32)~(41)を製造した。各重合に際し、臭化銅の使用量は重合開始剤と同モル量とし、2,2'-ビピリジンはその3倍モル量使用した。

【0093】なお、表8中、「6-HHA」は6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、「2-HHA」は2-ヒドロキシエチルアクリレート、「3,4-ECMA」は3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、である。また、表8に記載される()内の数値は、各原料成分のモル数(ミリモル)を示したものである。さらに、表8には、製造例31の使用原料などについても、併記した。

【0094】

されたとおりであつた。なお、分子量の測定は、本文中に記載したGPC法により、行つたものである。

【0096】

表 9

	ブロック共重合体 の試料番号	Mn ($\times 1,000$)	Mw ($\times 1,000$)	Mw/Mn
製造例31	ブロック共重合体(31)	51.8	89.6	1.73
製造例32	ブロック共重合体(32)	53.2	90.2	1.70
製造例33	ブロック共重合体(33)	40.8	78.6	1.93
製造例34	ブロック共重合体(34)	25.2	51.3	2.04
製造例35	ブロック共重合体(35)	50.5	86.2	1.71
製造例36	ブロック共重合体(36)	49.8	79.9	1.60
製造例37	ブロック共重合体(37)	48.6	80.1	1.65
製造例38	ブロック共重合体(38)	50.6	90.9	1.80
製造例39	ブロック共重合体(39)	53.2	89.6	1.68
製造例40	ブロック共重合体(40)	47.6	78.3	1.64
製造例41	ブロック共重合体(41)	51.3	92.8	1.81

【0097】比較製造例31

実施例31と同様の4つ口フラスコに、スチレン45.5g(438ミリモル)、アクリル酸n-ブチル182g(1,420ミリモル)、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート1.13g(6.56ミリモル)、2-メルカプトエタノール0.3g(3.84ミリモル)および酢酸エチル400mlを入れ、これにアゾイソブチロニトリル0.5gを加え、反応系を60℃で5時間加熱し重合した。重合後、酢酸エチルを留去し、減圧加熱(60℃)して、油状のランダム共重合体(42)を得た。このランダム共重合体(42)は、数平均分子量〔Mn〕が60.8 $\times 1,000$ 、重量平均分子量〔Mw〕が122.3 $\times 1,000$ で、ポリマー分散度〔Mw/Mn〕が2.01であつた。

【0098】比較製造例32

実施例1と同様の4つ口フラスコに、スチレン45.5g(438ミリモル)、アクリル酸n-ブチル182g(1,420ミリモル)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート1.19g(6.56ミリモル)、ドデカンチオール0.3g(1.48ミリモル)および酢酸エチル400mlを入れ、これにアゾイソブチロニトリル0.5gを加え、反応系を60℃で5時間加熱して重合した。重合後、酢酸エチルを留去し、減圧加熱(60℃)して、油状のランダム共重合体(43)を得た。このランダム共重合体(43)は、数平均分子量〔Mn〕が59.4 $\times 1,000$ 、重量平均分子量〔Mw〕が136 $\times 1,000$ で、ポリマー分散度〔Mw/Mn〕が2.29であつた。

【0099】実施例31

A-B型のブロック共重合体(31)4gを酢酸エチル4mlで希釈し、これに、東芝シリコン(株)製の「UV-9380C」〔ヨードニウム塩系硬化触媒:ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモ

ネートを45重量%含む化学品〕120mgと、架橋助剤としてBEP(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート)0.1gを加え、均一に混合して、エポキシ架橋前の粘着剤組成物溶液を調製した。これを、ギャップ100 μ mのアプリータを使用して、厚さが27 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(以下、PETフィルムという)の上に塗工した。120℃で5時間加熱乾燥後、高圧水銀灯により紫外線を室温で1.3J照射して、エポキシ架橋させることにより、上記ブロック共重合体の架橋ポリマーを含む粘着剤層を形成し、粘着シートを作製した。

【0100】実施例32~54

A-B型のブロック共重合体の種類(使用量は変更なし)、オニウム塩系硬化触媒(光酸発生剤)の種類と量を、表10および表11のように変更し、またエポキシ系架橋助剤を同表記載(種類と量)のように配合し、または配合しなかつた以外は、実施例31と同様にして、エポキシ架橋前の23種の粘着剤組成物溶液を調製した。また、この各組成物溶液を用いて、紫外線照射量を同表記載のように設定した以外は、実施例31と同様にして、PETフィルム上に各ブロック共重合体の架橋ポリマーを含む粘着剤層を形成し、粘着シートを作製した。

【0101】なお、表10には、参考のために、実施例31のA-B型のブロック共重合体の種類、オニウム塩系硬化触媒の種類と量などについても、併記した。また、表10および表11において、オニウム塩系硬化触媒である「BBI-102」はビス(7-ブチルフエニル)ヨードニウムヘキサフルオロフオスフェート、「BBI-105」はビス(7-ブチルフエニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルフォネート、「TPS-105」はトリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタ

ンスルフォネート、「DPI-105」はビフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルフォネート、「CD1012」はフェニル(3-ヒドロキシーペンタデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートである。また、架橋助剤(エポキシ化合物)である「BEP」、「EGD」、「3EP」および「4EP」は、いずれも、前記本文中に記載のとおりのものである。

【0102】比較例31, 32

表11に示すように、ブロック共重合体に代えて、ラン

ダム共重合体(42), (43)を使用し(使用量は変更なし)、オニウム塩系硬化触媒(光酸発生剤)とエポキシ系架橋助剤の種類と量を、同表のように変更した以外は、実施例31と同様にして、エポキシ架橋前の2種の粘着剤組成物溶液を調製した。また、この各溶液を用いて、実施例31と同様にして、PETフィルム上に各ランダム共重合体の架橋ポリマーを含む粘着剤層を形成し、粘着シートを作製した。

【0103】

表10

	ブロック共重合体	オニウム塩系硬化触媒 (g)	架橋助剤 (g)	紫外線照射量 (J)
実施例31	ブロック共重合体(31)	UV-9380C(0.12)	BEP (0.1)	1.3
実施例32	"	" (")	" (")	0.26
実施例33	"	" (")	" (")	2.6
実施例34	"	BBI-102 (0.06)	" (")	1.3
実施例35	"	" (0.12)	" (")	"
実施例36	"	" (0.06)	" (0.2)	"
実施例37	"	" (")	EGD (0.1)	"
実施例38	"	" (")	3EP (")	"
実施例39	"	" (")	4EP (")	"
実施例40	"	BBI-105 (")	BEP (")	"
実施例41	"	TPS-105 (")	" (")	"
実施例42	"	DPI-105 (")	" (")	"
実施例43	"	CD1012 (")	" (")	"
実施例44	ブロック共重合体(32)	BBI-102 (0.06)	" (")	"
実施例45	ブロック共重合体(33)	" (")	" (")	"
実施例46	ブロック共重合体(34)	" (")	" (")	"
実施例47	ブロック共重合体(35)	" (")	" (")	"
実施例48	ブロック共重合体(36)	" (")	" (")	"

【0104】

表 11

	ブロック共重合体 または ランダム共重合体	オニウム塩 系硬化触媒 (g)	架橋助剤 (g)	紫外線 照射量 (J)
実施例49	ブロック共重合体(37)	BBI-102 (0.06)	使用せず	1.3
実施例50	"	" (")	BEP (0.1)	"
実施例51	ブロック共重合体(38)	" (")	" (")	"
実施例52	ブロック共重合体(39)	" (")	" (")	"
実施例53	ブロック共重合体(40)	" (")	" (")	"
実施例54	ブロック共重合体(41)	" (")	" (")	"
比較例31	ランダム共重合体(42)	" (")	" (")	"
比較例32	ランダム共重合体(43)	" (")	" (")	"

【0105】上記の実施例31～54および比較例31, 32で作製した各粘着シートについて、下記の方法により、粘着力および保持力（凝集力）を測定した。これらの結果は、表12および表13に示されるとおりであった。

【0106】＜粘着力の測定＞粘着シートを幅20mm、長さ80mmに切断し、これを幅40mm、長さ100mmのSUS-304板上に、重さ2Kgのゴムローラを1往復させて圧着したのち、室温で30分間放置した。これを引張り試験機により、25℃で、300mm/分の速度で

引き剥がし、その剥離（180°ピール）に要する力を求めた。測定は2個のサンプルについて行い、その平均値を求めた。

【0107】＜保持力の測定＞粘着シートを幅10mm、長さ20mmの接着面積でベークライト板に貼り付け、40℃で500gの荷重をかけて、1時間あたりの落下距離を測定した。一般に、上記の落下距離が小さいほど、凝集力が高いことが知られている。

【0108】

表12

	粘着力 (g/20mm幅)	保持力 (mm/時間)
実施例31	572	0.18
実施例32	373	0.39
実施例33	682	0.19
実施例34	579	0.19
実施例35	552	0.20
実施例36	568	0.21
実施例37	397	0.38
実施例38	406	0.18
実施例39	478	0.11
実施例40	370	0.17
実施例41	405	0.19
実施例42	466	0.22
実施例43	555	0.15
実施例44	586	0.22
実施例45	465	0.32
実施例46	459	0.15
実施例47	520	0.20
実施例48	494	0.27

【0109】

表13

	粘着力 (g/20mm幅)	保持力 (mm/時間)
実施例49	471	0.55
実施例50	430	0.25
実施例51	572	0.44
実施例52	345	0.27
実施例53	465	0.24
実施例54	630	0.41
比較例31	280	0.56
比較例32	295	0.48

【0110】上記の表12および表13の結果から明らかなように、リビングラジカル重合により得られたブロック共重合体をエポキシ架橋処理してなる架橋ポリマーを主剤成分として含有する実施例31～54の各粘着シートは、いずれも、粘着力および凝集力の大きい、すぐれた粘着特性を示すものであることがわかる。また、上記実施例31～54の各粘着シートは、アクリル系ポリマーブロックBに基づくすぐれた耐光性とエポキシ架橋に基づくすぐれた耐熱性を備え、さらにその製造に際して、大量の溶剤や水を用いないため、経済性、作業環

境、安全性などの問題がなく、またポットライフの問題も生じないなどの利点を有している。

【0111】これに対し、通常のランダム共重合体をエポキシ架橋処理してなる架橋ポリマーを主剤成分として含有する比較例31、32の粘着シートでは、上記粘着特性に劣り、とくに粘着力が明らかに小さくなっていることがわかる。

【0112】つぎに、実施例61～93として、A-B-A型のブロック共重合体を架橋処理してなる架橋ポリマーを含有する粘着剤組成物について、比較例61～6

3の粘着剤組成物と対比して、説明することにする。

【0113】なお、上記実施例で用いたA-B-A型のブロック共重合体(61)～(67)と、比較例で用いたランダム共重合体(68)は、それぞれ下記の製造例61～67および比較製造例61により、製造したものである。また、これらの製造例において、製造原料としては、大部分は市販の原料を用いたが、分子内に水酸基を有する重合開始剤である、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸2-ヒドロキシエチル（以下、単に2-H2MPNという）は、下記の方法で合成したものである。

【0114】＜2-H2MPNの合成＞過剰のエチレングリコール44ml（788ミリモル）、トリエチルアミン100ml（717ミリモル）およびピリジン20ml（200ミリモル）を反応容器に入れ、これにアセトン800mlおよび2-ブロモイソブチルプロミド150g（652ミリモル）を発熱反応を抑えるために氷浴で冷却しながら、添加した。16時間反応後、析出物をろ去し、これに酢酸エチル1リットルと飽和食塩水500mlを加え、よく振とうした。しばらく静置したのち、上層の酢酸エチル層を希塩酸で2回、飽和食塩水500mlでも3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去したのち、酢酸エチルを減圧留去し、粗生成物を得た。このようにして得られた粗生成物を、蒸留法（87～90℃/0.25mmHg）で精製して、目的物である2-H2MPNを得た。この2-H2MPNの収率は、88g（64重量%）であった。

【0115】製造例61

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン14.2g（137ミリモル）を加え、これに2, 2'-ビピリジン1.3g（8.3ミリモル）を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅410mg（2.84ミリモル）を加えて、反応系を90℃に加熱し、重合開始剤として2-H2MPNを600mg（2.84ミリモル）加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、90℃で12時間重合した。重合率（加熱して揮発成分を除去したポリマー重量を揮発成分を除去する前の重合溶液そのまのポリマー重量で割った値；以下同じ）が80重量%以上であることを確認したのち、これにアクリル酸n-ブチル85g（662ミリモル）をラバーセプタムから添加し、さらに110℃で20時間加熱した。重合率が再び80重量%以上であることを確認してから、重合系にスチレン14.2g（137ミリモル）をラバーセプタムから添加し、さらに90℃で20時間加熱した。このようにして得られた重合物を酢酸エ

チルに20重量%程度に希釈して、触媒をろ去した。最後に、酢酸エチルを留去し、減圧加熱（50℃）して、油状ポリマーであるA-B-A型のブロック共重合体(61)を製造した。

【0116】製造例62

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン14.2g（137ミリモル）を加え、これに2, 2'-ビピリジン1.3g（8.3ミリモル）を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅410mg（2.84ミリモル）を加えて、反応系を90℃に加熱し、重合開始剤として2-H2MPNを600mg（2.84ミリモル）加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、90℃で12時間重合した。重合率が80重量%以上であることを確認したのち、これにアクリル酸n-ブチル85g（662ミリモル）をラバーセプタムから添加し、さらに110℃で20時間加熱した。重合率が再び80重量%以上であることを確認してから、重合系に6-ヒドロキシヘキシルアクリレート740mg（4.28ミリモル）を添加して、16時間重合した。最後に、重合系にスチレン14.2g（137ミリモル）をラバーセプタムから添加し、さらに90℃で20時間加熱した。このようにして得られた重合物を酢酸エチルに20重量%程度に希釈して、触媒をろ去した。最後に、酢酸エチルを留去し、減圧加熱（50℃）して、油状ポリマーであるA-B-A型のブロック共重合体(62)を製造した。

【0117】製造例63～66

重合開始剤である2-H2MPNの使用量と、分子内に水酸基を有するアクリル系モノマーである6-ヒドロキシヘキシルアクリレートの使用量は変更せず、1段目のスチレンの仕込み量、2段目に添加するアクリル系モノマーの種類と量、3段目に添加するスチレンの量を、表14のように変更した以外は、製造例62と同様の手法により、油状ポリマーであるA-B-A型のブロック共重合体(63)～(66)を製造した。各重合に際し、臭化銅の使用量は重合開始剤と同モル量とし、2, 2'-ビピリジンはその3倍モル量使用した。なお、表14には、参考のために、製造例62で使用した1～3段目のモノマー量なども併記した。

【0118】表14において、「BA」はアクリル酸n-ブチル、「2EHA」はアクリル酸2-エチルヘキシル、「HA」はアクリル酸ヘキシルである。また、表14に記載される（ ）内の数値は、各原料成分のモル数（ミリモル）である。

【0119】

表14

	1段目の スチレン (ミリモル)	2段目のアクリル系 モノマーの種類と量 (ミリモル)	3段目の スチレン (ミリモル)
製造例62	14.2g (137)	BA 85g (662)	14.2g (137)
製造例63	28.4g (273)	BA 85g (662)	28.4g (273)
製造例64	7.1g (69)	2EHA 85g (461)	7.1g (69)
製造例65	7.1g (69)	HA 85g (544)	7.1g (69)
製造例66	14.2g (137)	BA 43g (335) 2EHA 43g (233)	14.2g (137)

【0120】製造例67

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン14.2g (137ミリモル)を加え、これに2,2'-ビピリジン1.3g (8.3ミリモル)を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅410mg (2.84ミリモル)を加えて、反応系を90℃に加熱し、重合開始剤として2-H2MPNを600mg (2.84ミリモル)加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、90℃で12時間重合した。重合率が80重量%以上であることを確認したのち、これにアクリル酸n-ブチル85g (662ミリモル)をラバーセプタムから添加し、さらに110℃で20時間加熱した。重合率が再び80重量%以上であることを確認してから、重合系にスチレン14.2g (137ミリモル)をラバーセプタ

ムから添加し、さらに90℃で20時間加熱した。最後に、重合系に6-ヒドロキシヘキシルアクリレート740mg (4.28ミリモル)を添加して、16時間重合した。このようにして得られた重合物を酢酸エチルに20重量%程度に希釈して、触媒をろ去した。最後に、酢酸エチルを留去し、減圧加熱(50℃)して、油状ポリマーであるA-B-A型のブロック共重合体(67)を製造した。

【0121】上記の製造例61～67で製造したA-B-A型のブロック共重合体(61)～(67)について、数平均分子量〔Mn〕、重量平均分子量〔Mw〕およびポリマー分散度〔Mw/Mn〕を測定した。結果は、表15に示されるとおりであつた。分子量の測定は、本文中に記載したGPC法により、行つたものである。

【0122】

表15

	ブロック共重合体 の試料番号	Mn (×1,000)	Mw (×1,000)	Mw/Mn
製造例61	ブロック共重合体(61)	42.0	79.2	1.89
製造例62	ブロック共重合体(62)	44.1	78.6	1.78
製造例63	ブロック共重合体(63)	52.7	104.0	1.97
製造例64	ブロック共重合体(64)	49.2	99.1	2.01
製造例65	ブロック共重合体(65)	39.6	78.6	1.98
製造例66	ブロック共重合体(66)	47.8	90.1	1.88
製造例67	ブロック共重合体(67)	42.1	83.1	1.97

【0123】比較製造例61

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン45.5g (438ミリモル)、アクリル酸n-ブチル182g (1,420ミリモル)、2-メルカプトエタノール0.3g (3.84ミリモル)、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート1.13g (6.56ミリモル)および酢酸エチル400mlの混合物を投入し、これにアゾイ

ソブチロニトリル0.5gを加え、反応系を60℃で5時間加熱して、重合した。最後に、酢酸エチルを留去し、減圧加熱(60℃)して、油状ポリマーであるランダム共重合体(68)を製造した。このランダム共重合体は、数平均分子量〔Mn〕が60.8×1,000、重量平均分子量〔Mw〕が122.3×1,000で、ポリマーの分散度〔Mw/Mn〕が2.01であつた。

【0124】実施例61

A-B-A型のブロック共重合体(61) 4 gを酢酸エチル 2 mlで希釈し、これに架橋触媒としてジブチル錫ラウリレート(1重量%トルエン溶液300 mgと、架橋剤としてジフェニルメタンジイソシアネートの10重量%トルエン溶液300 mgとを加え、架橋処理前の粘着剤用組成物とした。つぎに、この組成物を、ギャツプ200 μ mのアプリケータにより、厚さが25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(以下、PETフィルムという)の上に塗布し、120℃で5分間、50℃で16時間加熱乾燥、架橋処理し、上記ブロック共重合体(61)の架橋ポリマーを含有する粘着剤組成物層を形成し、粘着シートとした。

【0125】実施例62～74

ブロック共重合体と多官能イソシアネートの種類を、表16、表17のように変更し(両成分の使用量は変更な

し)、他は実施例61と同様にして、PETフィルム上に各ブロック共重合体の架橋ポリマーを含有する粘着剤組成物層を形成し、粘着シートとした。なお、表16には、参考のために、実施例61で使用したブロック共重合体と多官能イソシアネートの種類についても、併記した。

【0126】比較例61, 62

ブロック共重合体(61)に代えてランダム共重合体(68)を使用し、また多官能イソシアネートとして表17に記載のものを使用し(両成分の使用量は変更なし)、他は実施例61と同様にして、PETフィルム上に上記ランダム共重合体の架橋ポリマーを含有する粘着剤組成物層を形成し、粘着シートを作製した。

【0127】

表16

	ブロック共重合体	多官能イソシアネート
実施例61	ブロック共重合体(61)	ジフェニルメタンジイソシアネート
実施例62	ブロック共重合体(61)	トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン誘導体
実施例63	ブロック共重合体(62)	ジフェニルメタンジイソシアネート
実施例64	ブロック共重合体(62)	トリレンジイソシアネート
実施例65	ブロック共重合体(62)	ヘキサメチレンジイソシアネート
実施例66	ブロック共重合体(62)	ジフェニルメタンジイソシアネートのトリメチロールプロパン誘導体
実施例67	ブロック共重合体(62)	トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン誘導体
実施例68	ブロック共重合体(62)	ヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン誘導体
実施例69	ブロック共重合体(62)	ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌル環誘導体

【0128】

表17

	ブロック共重合体 または ランダム共重合体	多官能イソシアネート
実施例70	ブロック共重合体(63)	ヘキサメチレンジイソシアネートの イソシアヌル環誘導体
実施例71	ブロック共重合体(64)	ヘキサメチレンジイソシアネートの イソシアヌル環誘導体
実施例72	ブロック共重合体(65)	ヘキサメチレンジイソシアネートの イソシアヌル環誘導体
実施例73	ブロック共重合体(66)	ヘキサメチレンジイソシアネートの イソシアヌル環誘導体
実施例74	ブロック共重合体(67)	ヘキサメチレンジイソシアネートの イソシアヌル環誘導体
比較例61	ランダム共重合体(68)	ジフェニルメタンジイソシアネート
比較例62	ランダム共重合体(68)	トリレンジイソシアネートの トリメチロールプロパン誘導体

【0129】実施例75

A-B-A型のブロック共重合体(61) 4 gを酢酸エチル 4 mlで希釈し、これに、東芝シリコン(株)製の「UV-9380C」〔ヨードニウム塩系硬化触媒：ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートを45重量%含む化学品〕120mgと、架橋助剤としてBEP(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート) 0.1 gを加え、均一に混合し、架橋処理前の粘着剤用組成物溶液を調製した。これを、ギャップ100 μmのアプリータを使用して、厚さが25 μmのPETフィルムの上に塗工した。120℃で5分間加熱乾燥後、高圧水銀灯により紫外線を室温で1.3 J照射して、架橋処理し、上記ブロック共重合体(61)の架橋ポリマーを含有する粘着剤組成物層を形成し、粘着シートを作製した。

【0130】実施例76～93

ブロック共重合体の種類(使用量は変更なし)、オニウム塩系硬化触媒(光酸発生剤)とエポキシ系架橋助剤の種類と量を、表18のように変更した以外は、実施例75と同様にして、架橋処理前の粘着剤用組成物溶液を調製した。また、この各組成物溶液を用いて、紫外線照射量を同表記載のように設定した以外は、実施例75と同様にして、PETフィルム上に各ブロック共重合体の架

橋ポリマーを含有する粘着剤組成物層を形成し、粘着シートを作製した。なお、表18には、参考のために、実施例75で使用したブロック共重合体の種類、オニウム塩系硬化触媒の種類と量などについても、併記した。

【0131】表18において、オニウム塩系硬化触媒である「BBI-102」はビス(4-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロフオスフェート、「BBI-105」はビス(4-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルフォネート、「TPS-105」はトリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート、「DPI-105」はジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルフォネート、「CD1012」はフェニル(3-ヒドロキシペンタデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートである。また、エポキシ系架橋助剤である「BEP」、「EGD」、「3EP」および「4EP」は、いずれも、前記本文中に記載のとおりのものである。

【0132】比較例63

表18に示すように、ブロック共重合体に代えて、ランダム共重合体(68)を使用し(使用量は変更なし)、オニウム塩系硬化触媒(光酸発生剤)とエポキシ系架橋助剤の種類と量を、同表のように変更した以外は、実施例75と同様にして、架橋処理前の粘着剤用組成物溶液を調製した。また、この各組成物溶液を用いて、実施例75

と同様にして、PETフィルム上に上記ランダム共重合体の架橋ポリマーを含有する粘着剤組成物層を形成し、粘着シートを作製した。

【0133】

表18

	ブロック共重合体	オニウム塩 系硬化触媒 (g)	架橋助剤 (g)	紫外線 照射量 (J)
実施例75	ブロック共重合体(61)	UV-9380C(0.12)	BEP (0.1)	1.3
実施例76	ブロック共重合体(61)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
実施例77	ブロック共重合体(62)	UV-9380C(0.12)	BEP (0.1)	0.26
実施例78	ブロック共重合体(62)	UV-9380C(0.12)	BEP (0.1)	2.6
実施例79	ブロック共重合体(62)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
実施例80	ブロック共重合体(62)	BBI-102 (0.12)	BEP (0.1)	1.3
実施例81	ブロック共重合体(62)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.2)	1.3
実施例82	ブロック共重合体(62)	BBI-102 (0.06)	EGD (0.1)	1.3
実施例83	ブロック共重合体(62)	BBI-102 (0.06)	3EP (0.1)	1.3
実施例84	ブロック共重合体(62)	BBI-102 (0.06)	4EP (0.1)	1.3
実施例85	ブロック共重合体(62)	BBI-105 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
実施例86	ブロック共重合体(62)	TPS-105 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
実施例87	ブロック共重合体(62)	DPI-105 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
実施例88	ブロック共重合体(62)	CD1012 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
実施例89	ブロック共重合体(63)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
実施例90	ブロック共重合体(64)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
実施例91	ブロック共重合体(65)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
実施例92	ブロック共重合体(66)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
実施例93	ブロック共重合体(67)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
比較例63	ランダム共重合体(68)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3

【0134】上記の実施例61～93および比較例61～63の各粘着シートについて、下記の方法により、粘着力および凝集力（クリープ）を測定した。これらの測定結果は、表19、表20に示されるとおりであった。

【0135】＜粘着力＞粘着シートを幅20mm、長さ80mmに切断し、これを幅40mm、長さ100mmのSUS-304板上に、重さ2Kgのゴムローラを1往復させて圧着したのち、室温で30分間放置した。これを引張り試験機を用いて、25℃で、300mm/分の速度で引き

剥がし（180°ピール）、その剥離に要する力を測定した。測定は2個のサンプルについて行い、その平均値を求めた。

【0136】＜凝集力＞粘着シートを幅10mm、長さ20mmの接着面積でベークライト板に貼り付け、40℃で500gの荷重をかけ、1時間あたりの落下（ずれ）距離を測定した。この距離が小さいほど凝集力が大きいことが一般に知られている。

【0137】

表 19

	粘着力 (g/20mm幅)	凝集力 (mm/時間)
実施例61	533	0.38
実施例62	669	0.32
実施例63	455	0.24
実施例64	635	0.19
実施例65	620	0.33
実施例66	510	0.12
実施例67	673	0.08
実施例68	537	0.09
実施例69	587	0.13
実施例70	590	0.32
実施例71	542	0.56
実施例72	500	0.18
実施例73	520	0.12
実施例74	503	0.54
比較例61	320	0.24
比較例62	295	0.11

【0138】

表 20

	粘着力 (g/20mm幅)	凝集力 (mm/時間)
実施例75	463	0.11
実施例76	566	0.22
実施例77	275	0.29
実施例78	587	0.17
実施例79	589	0.16
実施例80	531	0.11
実施例81	500	0.17
実施例82	403	0.28
実施例83	421	0.19
実施例84	505	0.08
実施例85	395	0.16
実施例86	411	0.18
実施例87	455	0.22
実施例88	520	0.16
実施例89	480	0.32
実施例90	427	0.26
実施例91	525	0.20
実施例92	453	0.18
実施例93	448	0.26
比較例63	280	0.56

【0139】上記の表19、表20から明らかなように、本発明の実施例61～93の各粘着シートは、いず

れも、粘着力および凝集力の大きい、すぐれた粘着特性を示すが、比較例61～63の粘着シートは、粘着力に劣っていることがわかる。

【0140】

【発明の効果】以上のように、本発明は、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体、たとえば、A-B型またはB-A型のブロック共重合体や、A-B-A型のブロック共重合体を、リビングラジカル

重合法により無溶剤または少量の溶剤を用いて生成し、これを架橋処理した架橋ポリマーを粘着剤の主剤成分としたことにより、従来のような安全性や経済性の問題を生じずに、アクリル系ポリマーブロックBに基づく本来の耐光性の向上効果に加えて、粘着特性を十分に満足する、とくに粘着力および凝集力のバランス特性にすぐれた、また耐熱性にもすぐれた粘着剤組成物およびその製造方法と粘着シート類を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 岡田 研一
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内
(72)発明者 上藤 史子
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内
(72)発明者 土井 知子
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

Fターム(参考) 4J004 AA07 AA10 AB01 CA02 CA08
CB01 CB02 CB04 CC02 CC03
FA06 FA08 FA09
4J026 HA06 HA11 HA12 HA19 HA25
HA29 HA38 HA39 HA49 HB06
HB11 HB12 HB19 HB50 HC06
HC11 HC12 HC19 HC47 HC49
HE01 HE02 HE04 HE06
4J040 DM001 EC221 EC262 EF191
HB06 HB44 HC01 HD43 JA09
JB07 JB09 KA13 KA14 KA16
LA06 LA07



US006432475B1

(12) **United States Patent**
Yamamoto et al.

(10) **Patent No.:** **US 6,432,475 B1**
(45) **Date of Patent:** **Aug. 13, 2002**

(54) **PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE
COMPOSITION, PROCESS FOR THE
PREPARATION THEREOF AND
PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEETS**

(75) Inventors: **Michiharu Yamamoto; Yutaka
Moroishi; Kenichi Okada; Fumiko
Kamifuji; Tomoko Doi**, all of Osaka
(JP)

(73) Assignee: **Nitto Denko Corporation**, Osaka (JP)

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this
patent is extended or adjusted under 35
U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) Appl. No.: **09/456,912**

(22) Filed: **Dec. 7, 1999**

(30) **Foreign Application Priority Data**

Dec. 8, 1998	(JP)	10-348335
Jun. 16, 1999	(JP)	11-170220
Aug. 6, 1999	(JP)	11-223149
Oct. 29, 1999	(JP)	11-308230

(51) **Int. Cl.⁷** **B05D 5/10; B32B 27/30;**
B32B 27/32; B32B 27/38; C08L 53/00

(52) **U.S. Cl.** **427/208.4; 428/413; 428/500;**
428/523; 525/94; 526/93; 526/320; 526/145;
526/146; 526/147

(58) **Field of Search** 428/413, 500,
428/523; 526/135, 145-147, 93, 320; 427/208.4;
525/94

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

5,403,658 A 4/1995 Southwick et al.

5,754,338 A *	5/1998	Wilson et al.	359/530
5,763,548 A	6/1998	Matyjaszewski et al.	
5,807,937 A *	9/1998	Matyjaszewski et al.	526/135
6,274,688 B1 *	8/2001	Nakagawa et al.	526/329.7
6,288,173 B1 *	9/2001	Schimmel et al.	525/294

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

EP	0 298 667 A2	1/1989
EP	0 921 170 A1	6/1999
GB	2 267 284 A	12/1993

OTHER PUBLICATIONS

Polymer Science Dictionary; Mark Alger, Chapman & Hall;
1997: Cure and Crosslinking.*
European Search Report.

* cited by examiner

Primary Examiner—Robert Dawson

Assistant Examiner—Michael J Feely

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Sughrue Mion, PLLC

(57) **ABSTRACT**

A pressure-sensitive adhesive composition having well-balanced pressure-sensitive adhesive force and cohesive force without causing any safety or economy problems, a process for the preparation of the same and pressure-sensitive adhesive sheets using the same are disclosed. The pressure-sensitive adhesive composition comprises a crosslinked polymer obtained by crosslinking a block copolymer comprising at least two of a styrene-based polymer block A and an acrylic polymer block B having a structural unit represented by the general formula (1):—
[CH₂=C(R¹)COOR²]— wherein R¹ represents a hydrogen atom or methyl group, and R² represents a C₂₋₁₄ alkyl group, bonded each other, such as A-B or B-A type block copolymer and A-B-A type block copolymer.

18 Claims, No Drawings

PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION, PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF AND PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEETS

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a pressure-sensitive adhesive composition comprising a crosslinked polymer obtained by crosslinking a block copolymer comprising at least two of a styrene-based polymer block A and an acrylic polymer block B block-bonded each other and a process for the preparation thereof. The present invention also relates to pressure-sensitive adhesive sheets of the pressure-sensitive adhesive composition in the form of sheet, tape or the like.

BACKGROUND OF THE INVENTION

In recent years, pressure-sensitive adhesives such as solvent type pressure-sensitive, emulsion type pressure-sensitive adhesive and hot-melt type pressure-sensitive adhesive have been used for materials which are required to be easily adhered by simply pressing, such as packaging pressure-sensitive adhesive tapes, masking pressure-sensitive adhesive tapes for coating, sanitary pressure-sensitive adhesive tape, paper diaper fixing tape and pressure-sensitive adhesive label.

As the solvent type pressure-sensitive adhesives there have been known acrylic and rubber-based pressure-sensitive adhesives. In recent years, it has been required that the amount of pressure-sensitive adhesives to be used be minimized from the standpoint of drying efficiency, energy saving and working atmosphere. If the amount of the solvent to be used in the polymerization is reduced to meet this demand, a safety problem occurs due to difficulty in controlling the resulting polymerization heat. Further, the emulsion type pressure-sensitive adhesives are disadvantageous in that since they comprise polymer particles dispersed in water, the water content needs to be finally removed during the formation of the pressure-sensitive adhesive layer, resulting in the deterioration of drying efficiency and energy saving.

The hot-melt type pressure-sensitive adhesives are superior to the solvent type or emulsion type pressure-sensitive adhesives with respect to safety or economy. For example, hot-melt type pressure-sensitive adhesives mainly comprising styrene-isoprene block copolymer have been known. In general, however, this type of pressure-sensitive adhesives exhibits a poor light resistance and thus are disadvantageous in that the resulting products exhibit deterioration in properties with the lapse of time. In an attempt to overcome these difficulties and hence obtain pressure-sensitive adhesives free from these difficulties, acrylic polymer components, which are normally known to exhibit a good light resistance, are introduced instead of the isoprene-based polymer components, which cause the deterioration of the light resistance of the resulting products.

A random copolymer of acrylic monomer with styrene-based monomer can be easily synthesized. There are examples of an pressure-sensitive adhesive mainly comprising such a random copolymer. However, no products exhibiting satisfactory pressure-sensitive adhesive properties have been obtained. On the other hand, block copolymers of styrene-based polymer component and acrylic polymer component cannot be easily obtained by any of radical polymerization method, anionic polymerization method and cationic polymerization method. There are no examples of a pressure-sensitive adhesive mainly comprising such a block copolymer.

SUMMARY OF THE INVENTION

Accordingly, one object of the present invention is to provide a pressure-sensitive adhesive composition which comprises as an pressure-sensitive adhesive a block copolymer of a styrene-based polymer component and an acrylic polymer component that has been easily produced free from safety problems in the absence of solvent or in the presence of a small amount of a solvent to satisfy the desired pressure-sensitive adhesive properties in addition to the inherent characteristics due to the introduction of acrylic polymer component, i.e., enhancing the light resistance, without causing economic problems as in the conventional emulsion type pressure-sensitive adhesives, i.e., problems in drying efficiency and energy saving due to removal of water content.

Another object of the present invention is to provide a process for the preparation the pressure sensitive adhesive composition.

Still another object of the present invention is to provide pressure-sensitive adhesive sheets comprising the pressure-sensitive adhesive composition.

As a result of extensive studies on the above-described problems, it has been found that a living radical polymerization of a styrene-based monomer with an acrylic monomer in the presence of a specific activating agent and a polymerization initiator makes it easy to produce an A-B type or B-A type block copolymer or three-block or higher copolymers of styrene-based polymer block A and acrylic polymer block B, no appropriate synthesis methods of which having been known, in the absence of a solvent or in the presence of a small amount of a solvent without causing any problems in controlling the resulting polymerization heat. It has also been found that the use of a crosslinked polymer obtained by crosslinking the copolymer as a main component of a pressure-sensitive adhesive makes it possible to obtain a pressure-sensitive adhesive composition which sufficiently satisfies the desired pressure-sensitive adhesive properties, particularly well-balanced pressure-sensitive adhesive force and cohesive force and excellent heat resistance, in addition to the effect of enhancing the light resistance characteristic to the acrylic polymer block B without causing any economic problems as: in the conventional emulsion type pressure-sensitive adhesives. The present invention has been completed based on those findings.

The present invention provides a pressure-sensitive adhesive composition comprising a crosslinked polymer obtained by crosslinking a block copolymer comprising at least two of a styrene-based polymer block A and an acrylic polymer block B having a structural unit represented by the general formula (1): $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2-$ wherein R^1 represents a hydrogen atom or methyl group, and R^2 represents a C_{2-14} alkyl group), block-bonded each other.

The present invention also provides pressure-sensitive adhesive sheets comprising a layer of the pressure-sensitive adhesive composition having the above structure provided on a support.

The present invention further provides a process for the preparation of the pressure-sensitive adhesive composition, which comprises subjecting a styrene-based monomer and an acrylic monomer represented by the general formula (1A): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ wherein R^1 represents a hydrogen atom or methyl group, and R^2 represents a C_{2-14} alkyl group, optionally together with a monomer having an epoxy group in its molecule and/or a monomer having a hydroxyl group in its molecule, to a living radical polymerization in

an appropriate order of monomers using a polymerization initiator in the presence of a transition metal and its ligand to produce a block copolymer comprising at least two of a styrene-based polymer block A and an acrylic polymer block B, block-bonded to each other, and then subjecting said block copolymer to crosslinking to produce a crosslinked polymer.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Details of the living radical polymerization method are described in various literature references, e.g., (1) Patten et al., "Radical Polymerization Yielding Polymers with Mw/Mn ~1.05 by Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization", Polymer Preprinted, pp. 575-576, No. 37 (March 1996), (2) Matyjaszewski et al., "Controlled/Living Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process", Macromolecules 1995, 28, 7901-7910, Oct. 15, 1995, (3) PCT/US96/03302 to Matyjaszewski et al., International Publication No. W096/30421, Oct. 3, 1996, (4) M. Sawamoto et al., "Ruthenium-mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate", Macromolecules, 1996, 29, 1070.

The present inventors paid their attention to the living radical polymerization method. As a result, it was found that the living radical polymerization of a styrene-based polymer and an acrylic monomer in an appropriate order using a polymerization initiator in the presence of a transition metal and its ligand as an activating agent makes it easy to produce a block copolymer comprising at least two of styrene-based polymer block A and acrylic polymer block B, i.e., A-B type or B-A type block copolymer or three-block or higher block copolymers such as A-B-A type block copolymer.

Examples of the transition metal include Cu, Ru, Fe, Rh, V and Ni. In general, the transition metal used is selected from the group consisting of halides (chloride, bromide, etc.) of these metals. The ligand is coordinated with a transition metal as a center to form a complex. The ligand preferably used is a bipyridine derivative, mercaptan derivative, trifluorate derivative or the like. Of the combinations of transition metal and its ligand, Cu⁺¹-bipyridine complex is most preferable from the standpoint of polymerization stability or polymerization rate.

The polymerization initiator preferably used is an ester-based or styrene-based derivative containing a halogen in α -position. In particular, a 2-bromo(or chloro)propionic acid derivative or chloro (or bromo)-1-phenyl derivative is more preferably used. Specific examples of these derivatives include methyl 2-bromo (or chloro)propionate, ethyl 2-bromo (or chloro)propionate, methyl 2-bromo(or chloro)-2-methylpropionate, ethyl 2-bromo (or chloro)-2-methylpropionate and chloro(or bromo)-1-phenylethyl.

Examples of the styrene-based monomer to be used as one of the polymerizable monomers herein include styrene, α -methylstyrene and 2,4-dimethylstyrene. The acrylic monomer to be used as the other one of the polymerizable monomers is an acrylic or methacrylic acid alkyl ester represented by the general formula (1A): $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COOR}^2$ wherein R¹ represents a hydrogen atom or methyl group, and R² represents a C₂₋₁₄ alkyl group. In particular, (meth)acrylic acid alkyl ester having a C₄₋₁₂ alkyl group, such as n-butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, isooctyl (meth)acrylate and isononyl (meth)acrylate are preferably used.

As the acrylic monomer, a modifying monomer copolymerizable with the acrylic or methacrylic acid alkyl ester can

be used in combination with the acrylic or methacrylic acid alkyl ester. In this case, the modifying monomer is used in an amount of 50% by weight or less, preferably 30% by weight or less, and more preferably 20% by weight or less, based on the total weight of the acrylic monomer in order to obtain good pressure-sensitive adhesive properties. Examples of the modifying monomer used include (meth)acrylamide, maleic acid monoester, maleic acid diester, glycidyl (meth)acrylate, N,N-dimethylaminoethyl (meth)acrylate, N,N-dimethylaminopropyl (meth)acrylate, N-vinylpyrrolidone, acrylonitrile and (meth)acryloylmorpholine.

In the living radical polymerization method, a styrene-based monomer is first polymerized. Subsequently, an acrylic monomer is added to continue the polymerization of monomers. Thus, an A-B type block copolymer can be produced. During this polymerization procedure, the acrylic monomer is added at the time when the amount of the styrene-based monomer added exceeds at least 50% by weight, normally 70% by weight or more, preferably 80% by weight or more, and more preferably 90% by weight or more. On the other hand, if the acrylic monomer is polymerized prior to the addition and polymerization of the styrene-based monomer, a B-A type block copolymer can be produced. Similar to the above polymerization procedure, the styrene-based monomer is added at the time when the amount of the acrylic monomer added exceeds at least 50% by weight, normally 70% by weight or more, preferably 80% by weight or more, and more preferably 90% by weight or more.

Further, if the living radical polymerization is carried out in a manner such that a styrene-based monomer is polymerized, an acrylic monomer is added to continue polymerization of monomers, and the styrene-based monomer is then added to continue polymerization of monomers, an A-B-A type block copolymer can be produced. During the successive polymerization procedure, the monomer to be subsequently added is added at the time when the conversion of the monomer which has been previously added exceeds at least 50% by weight, normally 60% by weight or more, preferably 80% by weight or more, and more preferably 90% by weight or more.

Moreover, if the above three-stage polymerization is followed by the addition of the acrylic monomer to continue the polymerization of monomers, an A-B-A-B type block copolymer can be produced. If this polymerization procedure is then followed by the addition of the styrene-based monomer to continue the polymerization of monomers, an A-B-A-B-A type block copolymer can be produced. On the other hand, if an alternating living radical polymerization is effected in the same manner as described above except that the monomer to be first polymerized is changed to an acrylic monomer, a block copolymer such as B-A-B type, B-A-B-A type and B-A-B-A-B type block copolymers can be produced. In other words, the alternate living radical polymerization of a styrene-based monomer and an acrylic monomer makes it possible to produce various block copolymers comprising at least three of a styrene-based polymer block A and an acrylic polymer block B alternately bonded each other.

Two or more styrene-based polymer blocks A constituting the block copolymer comprising at least three blocks bonded each other may not be the same but may be styrene-based polymer blocks A1, A2 and A3 having different monomer compositions. Similarly, two or more acrylic polymer blocks B constituting the block copolymer may be acrylic polymer blocks B1, B2 and B3 having different monomer compositions.

In the present invention, it is generally preferred that a styrene-based monomer and an acrylic monomer be subjected to alternate living radical polymerization. However, when the styrene-based polymer blocks A (A1, A2, A3, etc.) or acrylic polymer blocks B (B1, B2, B3, etc.) have different monomer compositions which are definitely distinguished from each other in properties, the order of monomers to be subjected to living radical polymerization may be changed as necessary to produce three-block or higher block copolymers which do not necessarily comprise a styrene-based polymer block A and an acrylic polymer block B alternately bonded each other, such as A1-A2-B type, B1-B2-A type, A1-A2-B-A3 type, B1-B2-B3 type, A1-B-A2-A3 type, B1-A-B2-B3 type and A1-B1-A2-B2 type block copolymers.

In the living radical polymerization process, the polymerization initiator may be used in an amount of normally from 0.01 to 10 mol %, preferably from 0.1 to 5 mol %, and more preferably from 0.1 to 2 mol %, per mole of the sum of the polymerizable monomers containing a styrene-based monomer and an acrylic monomer (if a monomer containing a hydroxyl group or epoxy group in its molecular as described later is used, the sum of polymerizable monomers containing these monomers is used). The transition metal is used in the form of halide or the like in an amount of normally from 0.01 to 3 mols, and preferably from 0.1 to 1 mol, per mole of the polymerization initiator. The ligand of the transition metal is used in an amount of normally from 1 to 5 mols, and preferably from 2 to 3 mols, per mole of the transition metal which may be in the form of halide. The use of the polymerization initiator and the activating agent in the above defined proportion makes it possible to provide good results in the reactivity of living radical polymerization and the molecular weight of the resulting polymer.

The living radical polymerization can be proceeded without solvent or in the presence of a solvent such as butyl acetate, toluene and xylene. If the solvent is used, it is used in a small amount such that the solvent concentration after polymerization is 50% by weight or less in order to prevent the drop of polymerization rate. Even if the living radical polymerization is effected free from solvent or in the presence of a small amount of a solvent, little or no safety problems concerning the control over polymerization heat can occur. Rather, reduction in the amount of solvent used makes it possible to provide good results in economy, environmental protection, etc. Referring to the polymerization conditions, the living radical polymerization is carried out at a temperature of from 70° C. to 130° C. for about 1 to 100 hours, though depending the final molecular weight or polymerization temperature, taking into account the polymerization rate or deactivation of catalyst.

The block copolymer thus produced, if it is of A-B type, has a structure comprising a styrene-based polymer block A as a starting point having an acrylic polymer block B having a structural unit represented by the general formula (1): $-\text{[CH}_2=\text{C(R}^1\text{)COOR}^2\text{]}-$ wherein R¹ represents a hydrogen atom or methyl group, and R² represents a C₂₋₁₄ alkyl group, bonded thereto. If it is of B-A type, the block copolymer has a structure comprising the above acrylic polymer block B as a starting point having the styrene-based polymer block A bonded thereto. If it is of A-B-A type, the block copolymer has a structure comprising a styrene-based polymer block A as a starting point having the above acrylic polymer block B and styrene-based polymer block A sequentially bonded thereto. If it is of B-A-B type, the block copolymer has a structure comprising the above acrylic polymer block B as a starting point having a styrene-based

polymer block A and an acrylic polymer block B sequentially bonded thereto. The block copolymer comprising at least two blocks connected to each other has a microdomain structure as in widely used styrene-isoprene-styrene block copolymers. It is presumed that this microdomain structure allows the block copolymer to exhibit well-balanced pressure-sensitive adhesive force and cohesive force when used as a pressure-sensitive adhesive.

The block copolymer comprising at least two blocks bonded each other comprises a styrene-based polymer block in a proportion not exceeding 50% by weight, preferably not exceeding 40% by weight, and more preferably 5 to 20% by weight, based on the total weight of the copolymer if it is of A-B or B-A type, or in a proportion of not exceeding 60% by weight, and preferably from 5 to 40% by weight, based on the total weight of the copolymer if it is three-block type such as A-B-A and B-A-B. If the proportion of the styrene-based polymer block A is too large, the resulting polymer lacks required viscoelasticity and thus is too hard for pressure-sensitive adhesives, which is not preferable. On the other hand, if the proportion of the styrene-based polymer block A is too small, the resulting polymer lacks cohesive force required for pressure-sensitive adhesives, which is also not preferable.

The present invention may optionally use, as the polymerizable monomer, a monomer containing an epoxy group or hydroxyl group in its molecule besides the styrene-based monomer and acrylic monomer. In this case, the structural unit derived from these monomers is contained in either the styrene-based polymer block A or the acrylic polymer block B depending on the time at which these monomers are added. Accordingly, the term "total weight of the block copolymer" as used herein means to indicate the sum of the weight of the styrene-based polymer block A and the acrylic polymer block B. However, the blocks A and B each have a structural unit derived from the above monomer containing a hydroxyl group or epoxy group in its molecule.

In the present invention, the block copolymer comprising at least two blocks bonded each other has a number average molecular weight of normally from 5,000 to 500,000, and preferably from 10,000 to 200,000, from the standpoint of pressure-sensitive adhesive properties and coatability. The term "number average molecular weight" as used herein means to indicate value determined by GPC (gel permeation chromatography) method in polystyrene equivalence.

The block copolymer preferably has a proper functional group in its polymer chain to facilitate its crosslinking at the final step. The kind of the functional group used is appropriately selected depending on the crosslinking method. For example, if the crosslinking treatment is effected with a polyfunctional isocyanate as a crosslinking agent under heating, the functional group reactive with the crosslinking agent is preferably a hydroxyl group. Further, in order to solve the problems concerning the control over the reaction time, i.e., pot life, by the use of the polyfunctional isocyanate, the functional group in the polymer chain, if the epoxy-crosslinking treatment is effected, is preferably an epoxy group or hydroxyl group.

The block copolymer having a hydroxyl group in its polymer chain suitable for crosslinking can be easily produced by using a material containing a hydroxyl group in its molecule as a polymerization initiator and/or using a monomer containing a hydroxyl group in its molecule as one of the polymerizable monomers.

The use of the polymerization initiator containing a hydroxyl group in its molecule makes it possible to intro-

duce the hydroxyl group into the starting end of the polymer chain. Such a polymerization initiator used is an ester-based or styrene-based derivative containing a halogen in α -position and having a hydroxyl group in its molecule. Specific examples of the derivative used include 2-hydroxyethyl 2-bromo(or chloro)propionate, 4-hydroxybutyl 2-bromo(or chloro)propionate, 2-hydroxyethyl 2-bromo(or chloro)-2-methylpropionate, and 4-hydroxybutyl 2-bromo(or chloro)-2-methylpropionate. The polymerization initiator having a hydroxyl group in its molecule may be used in combination with the above polymerization initiator having no hydroxyl group in its molecule, with the proviso that the sum of the amount of the two polymerization initiators is as defined above.

If a monomer having a hydroxyl group in its molecule is used, the hydroxyl group can be introduced into the polymer chain at an arbitrary position depending on the time at which the monomer is added. Such a monomer used is an acrylic or methacrylic acid hydroxyalkylester represented by the general formula (2A): $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{COOR}^4$ wherein R^3 represents a hydrogen atom or methyl group, and R^4 represents a C_{2-6} alkyl group having at least one hydroxyl group. Specific examples of the acrylic or methacrylic acid hydroxyalkylester include 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 3-hydroxypropyl (meth)acrylate, 4-hydroxybutyl (meth)acrylate and 6-hydroxyhexyl (meth)acrylate. Such a monomer is used in an amount of 10% by weight or less, and preferably 5% by weight or less, based on the total weight of the polymerizable monomers in order to maintain good pressure-sensitive adhesive properties.

The combined use of a polymerization initiator having a hydroxyl group in its molecule and a monomer having a hydroxyl group in its molecule makes it possible to provide better results in pressure-sensitive adhesive properties after crosslinking. In particular, if the monomer is added in the late stage of polymerization, i.e., at the time when the conversion of polymer reaches 80% by weight during the formation of the final stage polymer block (e.g., second stage for A-B or B-A type, third stage for A-B-A or B-A-B type), the hydroxyl group of the monomer can be introduced into the polymer chain at its terminal, in combination with the hydroxyl group derived from the polymerization initiator introduced into the polymer chain at its starting end. Thus, two or more hydroxyl groups are telechelically introduced into the block copolymer. As a result, the crosslinking reaction causes the polymer to extend linearly, making it possible to obtain a uniform crosslinked polymer having a small dispersion of interbridge distance that brings about good results in the enhancement of pressure-sensitive adhesive properties.

Examples of the block copolymer having an epoxy group or hydroxyl group in its polymer chain suitable for epoxy crosslinking include (a) block copolymer containing at least two epoxy groups per molecule, (b) block copolymer containing at least one epoxy group and at least one hydroxyl group per molecule and (c) block copolymer containing at least two hydroxyl groups per molecule.

The block copolymer (a) preferably contains an epoxy group incorporated therein at or in the vicinity of the end of molecular chain. The block copolymer can be easily synthesized by using a monomer having an epoxy group in its molecule as a monomer other than the styrene-based or acrylic monomer with a polymerization initiator having an epoxy group in its molecule.

If the monomer having an epoxy group in its molecule is used in the living radical polymerization process, the epoxy

group can be introduced into the polymer chain at an arbitrary position depending on the time at which the monomer is added. Accordingly, when the monomer is added in the late stage of polymerization, i.e., at the time when the conversion of styrene-based monomer and acrylic monomer reaches 80% by weight, an epoxy group can be introduced into the polymer chain at or in the vicinity of the terminal thereof. If the polymerization reaction is effected in the presence of a polymerization initiator having two starting points per molecule, two epoxy groups are telechelically introduced into the molecular chain of copolymer. Alternatively, by adding the monomer separately, i.e., in the initial stage of polymerization and the late stage of polymerization, so that an epoxy group is introduced into the polymer chain at or in the vicinity of starting end of the polymer chain and at or in the vicinity of terminal of the polymer chain, the same telechelic structure as described above can be obtained. When such a block copolymer is epoxy-crosslinked to cure, the molecular chain of copolymer can extend linearly, making it possible to produce a uniform crosslinked polymer having a small dispersion of interbridge distance that provides good results in the enhancement of pressure-sensitive adhesive properties.

The monomer having an epoxy group in its molecule is represented by the general formula (3A): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{COOR}^6$ wherein R^5 represents a hydrogen atom or methyl group, and R^6 represents an alkyl group containing an epoxy group. Specific examples of the monomer include glycidyl (meth)acrylate, methylglycidyl (meth)acrylate, 3,4-epoxycyclohexylmethyl (meth)acrylate and 6-methyl-3,4-epoxycyclohexylmethyl (meth)acrylate. The amount of such a monomer to be used is normally 40% by weight or less, and preferably 4% by weight or less, based on the total weight of the polymerizable monomers in order to maintain good pressure-sensitive adhesive properties.

Further, the polymerization in the presence of the polymerization initiator having an epoxy group in its molecule makes it possible to introduce an epoxy group into the polymer chain at the starting end thereof. Accordingly, if an epoxy group is introduced into the polymer chain at the starting end thereof by using the polymerization initiator having an epoxy group in its molecule while introducing an epoxy group into the polymer chain at or in the vicinity of the terminal thereof by adding the monomer having an epoxy group in its molecule at the late stage of polymerization, two epoxy groups are telechelically introduced into the molecular chain of the copolymer. As a result, when the block copolymer thus obtained is then epoxy-crosslinked to cure, the molecular chain of the copolymer extends more linearly to produce a uniform crosslinked polymer having a small dispersion of interbridge distance that provides good results in the enhancement of pressure-sensitive adhesive properties.

The polymerization initiator having an epoxy group in its molecule used can be any ester-based or styrene-based derivative having a halogen in α -position and an epoxy group in its molecule so long as it does not inhibit the progress of living radical polymerization. Specific examples of such an ester-based or styrene-based derivative used include glycidyl 2-bromo(or chloro)propionate, glycidyl 2-bromo(or chloro)-2-methylpropionate, 3,4-epoxycyclohexylmethyl 2-bromo(or chloro)propionate and 3,4-epoxycyclohexylmethyl 2-bromo(or chloro)-2-methylpropionate.

The block copolymer (b) preferably comprises an epoxy group incorporated therein at or in the vicinity of one end of

the molecular chain and a hydroxyl group incorporated therein at or in the vicinity of the other end of the molecular chain.

Such a block copolymer can be easily synthesized by (1) using as monomers other than the styrene-based monomer and acrylic monomer a monomer having an epoxy group in its molecule and a monomer having a hydroxyl group in its molecule in combination or (2) using a polymerization initiator having a hydroxyl group in its molecule together with the monomer having an epoxy group in its molecule or (3) using the monomer having a hydroxyl group in its molecule together with the polymerization initiator having an epoxy group in its molecule.

In accordance with the method (1), a monomer having an epoxy group in its molecule is added in the initial stage of polymerization, and a monomer having a hydroxyl group in its molecule is then added in the late stage of polymerization. Alternatively, the monomer having a hydroxyl group in its molecule is added in the initial stage of polymerization, and the monomer having an epoxy group in its molecule is then added in the late stage of polymerization. In this manner, an epoxy group (or hydroxyl group) can be introduced into the polymer chain at or in the vicinity of the starting end thereof while a hydroxyl group (or epoxy group) can be introduced into the polymer chain at or in the vicinity of the terminal thereof. Thus, an epoxy group and a hydroxyl group are telechelically introduced into the molecular chain of the copolymer. As a result, when the block copolymer thus obtained is then crosslinked between the epoxy groups or between the epoxy group and the hydroxyl group to cure, the molecular chain of the copolymer extends more linearly to produce a uniform crosslinked polymer having a small dispersion of interbridge distance that provides good results in pressure-sensitive adhesive properties.

In accordance with the method (2), a hydroxyl group is introduced into the polymer chain at the starting end thereof by using a polymerization initiator having a hydroxyl group in its molecule, and an epoxy group is then introduced into the polymer chain at or in the vicinity of the terminal thereof by adding a monomer having an epoxy group in its molecule in the late stage of polymerization. In this manner, an epoxy group and a hydroxyl group are telechelically introduced into the molecular chain of the copolymer. Similarly, in accordance with the method (3), an epoxy group is introduced into the polymer chain at the starting end thereof by using a polymerization initiator having an epoxy group in its molecule, and a hydroxyl group is then introduced into the polymer chain at or in the vicinity of the terminal thereof by adding a monomer having a hydroxyl group in its molecule in the late stage of polymerization. In this manner, an epoxy group and a hydroxyl group are similarly telechelically introduced into the molecular chain of the copolymer. Similarly, when the block copolymer thus obtained is then crosslinked between the epoxy groups or between the epoxy group and the hydroxyl group to cure, the molecular chain of the copolymer extends more linearly to produce a uniform crosslinked polymer having a small dispersion of interbridge distance that provides good results in pressure-sensitive adhesive properties.

The block copolymer (c) preferably comprises a hydroxyl group incorporated therein at or in the vicinity of the molecular chain. The block copolymer can be easily synthesized by using, as a monomer other than the styrene-based monomer and acrylic monomer, a monomer having a hydroxyl group in its molecule, or using such a monomer together with a polymerization initiator having a hydroxyl group in its molecule.

A monomer having a hydroxyl group in its molecule is added in the late stage of polymerization so that a hydroxyl group is introduced into the polymer chain at or in the vicinity of the terminal thereof, during which a polymerization initiator having two starting points per molecule is used. Alternatively, the monomer is added separately in the initial stage of polymerization and in the late stage of polymerization so that a hydroxyl group is introduced into the polymer chain at or in the vicinity of the starting end thereof and at or in the vicinity of the terminal end thereof. Alternatively, the monomer having a hydroxyl group in its molecule is added in the late stage of polymerization so that a hydroxyl group is introduced into the polymer chain at or in the vicinity of the terminal thereof, during which a polymerization initiator having a hydroxyl group in its molecule is used so that a hydroxyl group is introduced into the polymer chain at the starting end thereof. In this manner, a block copolymer comprising two hydroxyl groups telechelically incorporated in its molecular chain can be synthesized. When the block is then crosslinked with an epoxy-crosslinking agent so that the epoxy group in the crosslinking agent and the hydroxyl group in the copolymer are crosslinked with each other, the molecular chain of the copolymer extends more linearly to produce a uniform crosslinked polymer having a small dispersion of interbridge distance that provides good results in pressure-sensitive adhesive properties.

In the present invention, the block copolymer is crosslinked to cause the extension of the main chain and the network formation at the same time, thereby producing a crosslinked polymer having a long molecular chain. The use of the crosslinked polymer as a main component of pressure-sensitive adhesive makes it possible to obtain a pressure-sensitive adhesive composition which remarkably satisfies the desired pressure-sensitive adhesive properties, particularly well-balanced pressure-sensitive adhesive peeling force and cohesive force and excellent heat resistance. The crosslinking method is not specifically limited. Various conventional crosslinking methods can be employed. One of the effective methods, if the block copolymer contains a hydroxyl group incorporated in the polymer chain, comprises heating the block copolymer with a polyfunctional isocyanate incorporated therein as a crosslinking agent so that the hydroxyl group in the block copolymer reacts with the isocyanate group as previously described.

Examples of the polyfunctional isocyanate used include tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, adducts of these diisocyanates with polyvalent alcohols such as propanetriol, and tricyanurate derivatives obtained by trimerizing these diisocyanates. These polyfunctional isocyanates may be heated during crosslinking in the form of block, particularly in the form of compound protected by ethyl acetoacetate, methyl ethyl ketoxime, caprolactam or the like, so that it is activated before use.

The amount of the polyfunctional isocyanate to be used depends on the number of hydroxyl groups contained in the block copolymer. In practice, however, the polyfunctional isocyanate is preferably used in an amount of from 0.05 to 5 parts by weight per 100 parts by weight of the block copolymer. If the amount of the polyfunctional isocyanate exceeds the above defined range, the resulting pressure-sensitive adhesive force is reduced. On the other hand, if the amount of the polyfunctional isocyanate falls below the above defined range, the resulting cohesive force is insufficient. The crosslinking treatment may be effected by heating to a temperature of from 50 to 150° C. The crosslinking

11

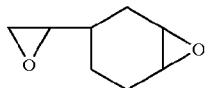
treatment may be effected in the presence of a catalyst such as tin compound to increase the crosslinking rate.

Another crosslinking method, if the block copolymer contains an epoxy group in the polymer chain, particularly one belonging to the block copolymers (a) to (c), comprises subjecting the block copolymer to irradiation with ultraviolet rays in the presence of an onium salt-based curing catalyst and optionally an epoxy-based crosslinking agent so that it is epoxy-crosslinked. This method is advantageous in that it requires reduced energy, can be effected at a high efficiency and requires no heat-resistant support (i.e., object to which this method is applied is not limited) as compared with the heating method using a polyfunctional isocyanate.

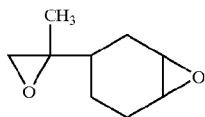
The epoxy-based crosslinking agent used is a compound having two or more epoxy groups per molecule. Examples of such a compound include ethylene glycol diglycidyl ether (hereinafter referred to as "EGD"), glycerin diglycidyl ether, vinyl cyclohexene dioxide represented by the general formula (E1) shown later, limonene dioxide represented by the general formula (E2) shown later, 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3', 4'-epoxycyclohexyl carboxylate (hereinafter referred to as "BEP") represented by the general formula (E3) shown later, bis-(3,4-epoxycyclohexyl)adipate represented by the general formula (E4) shown later, trifunctional epoxy compound (hereinafter referred to as "3EP") represented by the general formula (E5) shown later, and tetrafunctional epoxy compound (hereinafter referred to as "4EP") represented by the general formula (E6) shown later.

These epoxy-based crosslinking agents are not essential components for epoxy crosslinking and thus may be or may not be used if the block copolymer is one belonging to the block copolymers (a) and (b) because the block copolymer has an epoxy group in its polymer chain. On the other hand, the block copolymer (c) has no epoxy group in its polymer chain and thus cannot be epoxy-crosslinked without such an epoxy-based crosslinking agent. The amount of such an epoxy-based crosslinking agent, if used, is normally 50 parts by weight or less, and preferably 30 parts by weight or less, per 100 parts by weight of the block copolymer in order to obtain good pressure-sensitive adhesive properties.

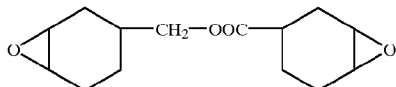
General formula (E1): Vinylcyclohexene dioxide



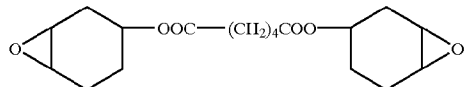
General formula (E2): Limonene dioxide



General formula (E3): BEP

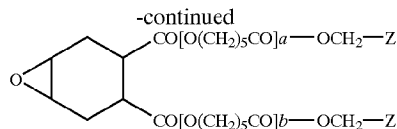


General formula (E4): Bis-(3,4-epoxycyclohexyl) adipate

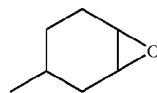


General formula (E5): 3cp

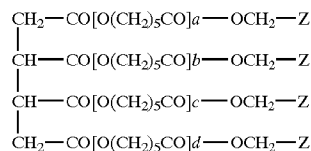
12



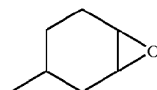
wherein $a+b=1$, and Z is 3,4-epoxycyclohexyl group represented by the following general formula:



General formula (E6): 4EP



wherein $a+b+c+d=3$, and Z is 3,4-epoxycyclohexyl group represented by the following general formula:



The onium salt-based curing catalyst used is preferably a diazonium salt, sulfonium salt or iodonium salt represented by ArN_2^+Q^- , $\text{Y}_3\text{S}^+\text{Q}^-$ or $\text{Y}_2\text{I}^+\text{Q}^-$, respectively, wherein Ar represents an aryl group such as bis (dodecylphenyl), Y represents an alkyl group or an aryl group defined above, and Q^- represents a nonbasic nucleophilic anion such as BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , SbCl_6^- , HSO_4^- and Cl^- .

Specific examples of the onium salt-based curing catalyst used include bis(dodecylphenyl) iodonium hexafluoroantimonate, bis(t-butylphenyl) iodonium hexafluorophosphate, bis(t-butylphenyl) iodonium trifluoromethanesulfonate, triphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate, biphenyliodonium trifluoromethanesulfonate, phenyl-(3-hydroxy-pentadecylphenyl) iodonium hexafluoroantimonate, diaryliodonium tetrakis(pentafluorophenyl) borate, and compounds containing these components. Besides these compounds, various mixtures containing the above components, e.g., UV-9380C, produced by Toshiba Silicone Co., Ltd., a product containing 45% by weight of bis (dodecylphenyl) iodonium hexafluoroantimonate, can be used. The amount of such an onium salt-based curing catalyst to be used is normally from 0.01 to 20 parts by weight, and preferably from 0.1 to 5 parts by weight, per 100 parts by weight of the block copolymer. If the amount of the onium salt-based curing catalyst is too small, the curability by crosslinking reaction is poor. On the other hand, if the amount of the onium salt-based curing catalyst is too large, the pressure-sensitive adhesive properties deteriorate.

The process involving the irradiation with ultraviolet rays in the presence of such an onium salt-based curing catalyst can be carried out by using an appropriate ultraviolet light source such as high-pressure mercury lamp, low-pressure mercury lamp and metal halide lamp. The exposed dose is not specifically limited. In practice, however, it is normally from 50 mJ to 5 J/cm². During this procedure, a filter or polyester sheet which cuts ultraviolet rays at the short wave

side may be used. The irradiation temperature is not specifically limited. In practice, however, it can normally range from room temperature to 120° C.

The pressure-sensitive adhesive composition of the present invention may comprise a crosslinked polymer obtained by crosslinking as described above and the block copolymer comprising at least two of styrene-based polymer block A and acrylic polymer block B bonded each other as a main component and optionally various additives which are incorporated in conventional pressure-sensitive adhesive compositions, such as tackifying resins, fillers, antioxidants and pigments.

The pressure-sensitive adhesive sheets of the present invention are obtained by a process which comprises applying an uncrosslinked pressure-sensitive adhesive composition of the present invention to one or both surfaces of a support, optionally drying the coated material, and then subjecting the coated material to crosslinking in the same manner as described above to form a layer of the pressure-sensitive adhesive composition normally having a thickness of from 10 to 100 μ m on each side, thereby producing a tape or sheet form. The support used is papers, plastic-laminated papers, cloth, plastic-laminated cloth, plastic film, metal foil, foamed products or the like. Applying the pressure-sensitive adhesive composition to the support can be accomplished by means of a hot melt coater, comma roll, gravure coater, roll coater, kiss coater, slot die coater, squeeze coater or the like.

The present invention will be further described in more detail by reference to the following examples, but it should be understood that the invention is not construed as being limited thereto.

Pressure-sensitive adhesive compositions comprising a crosslinked polymer obtained by crosslinking an A-B or B-A type block copolymer with a polyfunctional isocyanate according to Examples 1 to 30 will be described hereinafter as compared with pressure-sensitive adhesive compositions according to Comparative Examples 1 and 2.

The A-B type block copolymers (1) to (15) and B-A type block copolymer (16) used in the Examples and the random copolymer (1) used in the Comparative Examples were prepared by the following Preparation Examples 1 to 16 and Comparative Preparation Example 1, respectively. In those Preparation Examples, starting materials used are mostly commercially available products. However, 2-hydroxyethyl 2-bromopropionate (hereinafter simply referred to as "2-H2PN"), 4-hydroxybutyl 2-bromopropionate (hereinafter simply referred to as "2-H4PN"), 2-hydroxyethyl 2-bromo-2-methylpropionate (hereinafter simply referred to as "2-H2MPN") and 4-hydroxybutyl 2-bromo-2-methylpropionate (hereinafter simply referred to as "2-H4MPN"), which were used as polymerization initiators having a hydroxyl group in its molecule, were synthesized by the following methods.

Synthesis of 2-H2PN

4.1 g (20 mmol) of dicyclohexyl carbodiimide, 5 g (81 mmol) of anhydrous ethylene glycol and 1 ml (12 mmol) of pyridine were charged into a reaction vessel. To the mixture were then added 14 ml of acetone and 1.5 ml (16.7 mmol) of 2-bromopropionic acid while being cooled over ice bath to suppress an exothermic reaction. After completion of the reaction overnight, the resulting precipitate was removed by filtration. To the filtrate 20 ml of ethyl acetate and 15 ml of saturated brine were added. The mixture was then allowed to stand for a while. The resulting upper ethyl acetate layer was washed twice with diluted hydrochloric acid and then three times with 15 ml of saturated brine, and then dried with anhydrous magnesium sulfate. Magnesium sulfate was

removed, and ethyl acetate was then distilled off under reduced pressure to obtain a crude product. The crude product thus obtained was purified through silica gel chromatography (developing solvent: 1/1 mixture of ethyl acetate and hexane) to obtain 2-H2PN as the desired product. The yield of 2-H2PN was 1.4 g (43% by weight).

Synthesis of 2-H4PN, 2-H2MPN and 2-H4MPN

2-H4PN was synthesized in the same manner as in 2-H2PN except that 1,4-butanediol was used instead of anhydrous ethylene glycol. 2-H2MPN was synthesized in the same manner as in 2-H2PN except that 2-bromo-2-methylpropionic acid was used instead of 2-bromopropionic acid. Further, 2-H4MPN was synthesized in the same manner as in 2-H2PN except that 1,4-butanediol was used instead of anhydrous ethylene glycol and 2-bromo-2-methylpropionic acid was used instead of 2-bromopropionic acid.

PREPARATION EXAMPLE 1

Into a four-necked flask equipped with a mechanical stirrer, a nitrogen inlet, a condenser and a rubber septum was charged 45.5 g (438 mmol) of styrene. To the content of the flask was then added 2.05 g (13.1 mmol) of 2,2'-bipyridine. The air in the reaction system was replaced by nitrogen. In a stream of nitrogen, the reaction mixture was heated to a temperature of 90° C. with 626 mg (4.36 mmol) of copper bromide (I) added thereto in the presence of 923 mg (4.37 mmol) of 2-H2MPN as a polymerization initiator to initiate polymerization. The polymerization was effected free from solvent at a temperature of 90° C. for 12 hours. When the conversion (hereinafter the value obtained by dividing the weight of the polymer from which volatile components have been removed by heating by the initial weight of the polymer solution) was confirmed to have reached 80% by weight or more, 182 g (1,420 mmol) of n-butyl acrylate was added to the polymer solution through the rubber septum. The polymer solution was further heated for 20 hours.

When the conversion was again confirmed to have reached 80% by weight, 1.13 g (6.56 mmol) of 6-hydroxyhexyl acrylate was added to the polymerization system. The polymerization solution was polymerized overnight. The polymerized product thus obtained was diluted with ethyl acetate to a concentration of about 20% by weight. The catalyst was removed by filtration. Finally, ethyl acetate was distilled off. The residue was heated to a temperature of 60° C. under reduced pressure to prepare an A-B type block copolymer (1) in the form of oily polymer.

PREPARATION EXAMPLES 2 TO 14

A-B type block copolymers (2) to (14) in the form of oily polymer were prepared in the same manner as in Preparation Example 1 except that the charged amount of styrene, the kind and amount of the polymerization initiator and the kind and amount of the hydroxyl group-containing monomer were changed as shown in Table 1. During each of the polymerization processes, the molar amount of copper bromide (I) to be used was the same as that of the polymerization initiator, and the molar amount of 2,2'-bipyridine was three times that of the polymerization initiator.

In Table 1, the abbreviation "BA" indicates n-butyl acrylate, the abbreviation "2-BEMP" indicates ethyl 2-bromo-2-methylpropionate, the abbreviation "2-CEMP" indicates ethyl 2-chloro-2-methylpropionate, the abbreviation "2-HEA" indicates 2-hydroxyethyl acrylate and the abbreviation "6-HHA" indicates 6-hydroxyhexyl acrylate. In Table 1, the figure in the parenthesis indicates the molar

amount (mmol) of the respective starting material component. Table 1 also contains the starting materials used in Preparation Example 1 for reference.

TABLE 1

	Styrene (mmol)	BA (mmol)	Polymerization initiator (mmol)	Hydroxyl group- containing monomer (mmol)
Preparation Example 1	45.5 g (438)	182 g (1420)	2-H2MPN (4.37)	6-HHA (6.56)
Preparation Example 2	22.8 g (219)	182 g (1420)	2-H2MPN (4.37)	6-HHA (6.56)
Preparation Example 3	34.2 g (329)	182 g (1420)	2-H2MPN (4.37)	6-HHA (6.56)
Preparation Example 4	45.5 g (438)	182 g (1420)	2-H2MPN (10.9)	6-HHA (16.4)
Preparation Example 5	45.5 g (438)	182 g (1420)	2-H2MPN (3.12)	6-HHA (4.68)
Preparation Example 6	45.5 g (438)	182 g (1420)	2-H2MPN (4.37)	6-HHA (8.74)
Preparation Example 7	45.5 g (438)	182 g (1420)	2-H2MPN (4.37)	6-HHA (4.37)
Preparation Example 8	45.5 g (438)	182 g (1420)	2-H2MPN (4.37)	2-HEA (6.56)
Preparation Example 9	45.5 g (438)	182 g (1420)	2-H4MPN (4.37)	6-HHA (6.56)
Preparation Example 10	45.5 g (438)	182 g (1420)	2-H2PN (4.37)	6-HHA (6.56)
Preparation Example 11	45.5 g (438)	182 g (1420)	2-H4PN (4.37)	6-HHA (6.56)
Preparation Example 12	45.5 g (438)	182 g (1420)	2-BEMP (4.37)	6-HHA (6.56)
Preparation Example 13	45.5 g (438)	182 g (1420)	2-CEMPN (4.37)	6-HHA (6.56)
Preparation Example 14	45.5 g (438)	182 g (1420)	2-H2MPN (4.37)	None

The A-B type block copolymers (1) to (14) prepared in Preparation Examples 1 to 14 were measured for number average molecular weight [Mn], weight average molecular weight [Mw] and polymer dispersibility [Mw/Mn]. The results obtained are shown in Table 2 below. For the measurement of molecular weight, GPC method described herein was used.

TABLE 2

	Sample No. of block copolymer	Mn ($\times 1,000$)	Mw ($\times 1,000$)	Mw/Mn
Preparation Example 1	Block copolymer (1)	51.8	89.6	1.73
Preparation Example 2	Block copolymer (2)	46.7	88.3	1.89
Preparation Example 3	Block copolymer (3)	47.3	83.7	1.77
Preparation Example 4	Block copolymer (4)	21.1	43.5	2.06
Preparation Example 5	Block copolymer (5)	72.0	147.6	2.05
Preparation Example 6	Block copolymer (6)	53.2	88.8	1.67
Preparation Example 7	Block copolymer (7)	50.8	79.2	1.56
Preparation Example 8	Block copolymer (8)	52.2	97.6	1.87
Preparation Example 9	Block copolymer (9)	54.3	103.2	1.90
Preparation Example 10	Block copolymer (10)	50.5	92.4	1.83
Preparation Example 11	Block copolymer (11)	51.7	91.0	1.76
Preparation Example 12	Block copolymer (12)	52.1	81.3	1.56

TABLE 2-continued

	Sample No. of block copolymer	Mn ($\times 1,000$)	Mw ($\times 1,000$)	Mw/Mn
Preparation Example 13	Block copolymer (13)	52.2	91.9	1.76
Preparation Example 14	Block copolymer (14)	49.9	91.3	1.83

PREPARATION EXAMPLE 15

Into a four-necked flask equipped with a mechanical stirrer, a nitrogen inlet, a condenser and a rubber septum was charged 45.5 g (438 mmol) of styrene. To the content of the flask was added 2.05 g (13.1 mmol) of 2,2'-bipyridine. The air in the reaction system was replaced by nitrogen. In a stream of nitrogen, the reaction mixture was heated to a temperature of 90° C. with 626 mg (4.36 mmol) of copper bromide (I) added thereto in the presence of 923 mg (4.37 mmol) of 2-H2MPN as a polymerization initiator to initiate polymerization. The polymerization was effected free from solvent at a temperature of 90° C. for 13 hours.

When the conversion was confirmed to have reached 80% by weight or more, a mixture of 182 g (1,420 mmol) of n-butyl acrylate and 1.13 g (6.56 mmol) of 6-hydroxyhexyl acrylate was added to the polymer solution through the rubber septum. The polymer solution was further heated for 25 hours. The polymerized product thus obtained was diluted with ethyl acetate to a concentration of about 20% by weight. The catalyst was removed by filtration. Finally, ethyl acetate was evaporated at a temperature of 60° C. under reduced pressure to prepare an A-B type block copolymer (15) in the form of oily polymer. The block copolymer thus obtained had a number average molecular weight [Mn] of 52.1 $\times 1,000$, a weight average molecular weight [Mw] of 93.1 $\times 1,000$ and a polymer dispersibility [Mw/Mn] of 1.78.

PREPARATION EXAMPLE 16

Into a four-necked flask equipped with a mechanical stirrer, a nitrogen inlet, a condenser and a rubber septum was charged 182.2 g (1,420 mmol) of n-butyl acrylate. To the content of the flask was added 2.05 g (13.1 mmol) of 2,2'-bipyridine. The air in the reaction system was replaced by nitrogen. In a stream of nitrogen, the reaction mixture was heated to a temperature of 110° C. with 626 mg (4.36 mmol) of copper bromide (I) added thereto. To the reaction mixture was added 923 mg (4.37 mmol) of 2-H4MPN as a polymerization initiator to initiate polymerization. The polymerization was effected free from solvent at a temperature of 90° C. for 13 hours. When the conversion was confirmed to have reached 80% by weight or more, 45.5 g (438 mmol) of styrene was added to the polymer solution through the rubber septum. The polymer solution was further heated for 20 hours.

When the conversion was confirmed to have reached 90% by weight or more, 1.13 g (6.56 mmol) of 6-hydroxyhexyl acrylate was added to the polymer solution. The polymer solution was polymerized overnight. The polymerized product thus obtained was then diluted with ethyl acetate to a concentration of about 20% by weight. The catalyst was removed by filtration. Finally, ethyl acetate was evaporated at a temperature of 60° C. under reduced pressure to prepare an B-A type block copolymer (16) in the form of oily polymer. The block copolymer thus obtained had a number average molecular weight [Mn] of 50.8 $\times 1,000$, a weight

average molecular weight [Mw] of 101.1×1,000 and a polymer dispersibility [Mw/Mn] of 1.99.

COMPARATIVE PREPARATION EXAMPLE 1

Into a four-necked flask equipped with a mechanical stirrer, a nitrogen inlet, a condenser and a rubber septum was charged a mixture of 45.5 g (438 mmol) of styrene, 182.2 g (1,420 mmol) of n-butyl acrylate, 0.3 g (3.84 mmol) of 2-mercaptoethanol, 1.13 g (6.56 mmol) of 6-hydroxyhexyl acrylate and 400 ml of ethyl acetate. To the content of the flask was added 0.5 g of azoisobutyronitrile. The reaction mixture was heated to a temperature of 60° C. and polymerized. Finally, ethyl acetate was evaporated at a temperature of 60° C. under reduced pressure to prepare a random copolymer (1) in the form of oily polymer. The random copolymer thus obtained had a number average molecular weight [Mn] of 60.8×1,000, a weight average molecular weight [Mw] of 122.3×1,000 and a polymer dispersibility [Mw/Mn] of 2.01.

EXAMPLE 1

4 g of the A-B type block copolymer (1) was diluted with 2 ml of ethyl acetate. To the solution were added 300 mg of a 1 wt-% toluene solution of dibutyltin laurate and 300 mg of a 10 wt-% toluene solution of diphenylmethane diisocyanate as a crosslinking agent to obtain an uncrosslinked pressure-sensitive adhesive composition. Subsequently, the pressure-sensitive adhesive composition thus obtained was applied to a polyethylene terephthalate film having a thickness of 27 μ m by means of an applicator having a gap of 200 μ m, and then dried at a temperature of 120° C. for 5 minutes and then at a temperature of 50° C. overnight to form an pressure-sensitive adhesive composition layer comprising a crosslinked polymer obtained by crosslinking the block copolymer (1). Thus, an pressure-sensitive adhesive sheet was obtained.

EXAMPLES 2 TO 30

Various pressure-sensitive adhesive composition layers comprising a crosslinked polymer of block copolymer were formed in the same manner as in Example 1 except that the kind of the block copolymers and polyfunctional isocyanates used were changed, respectively, as shown in Tables 3 to 5 below (the amount of the two components used were not changed). Thus, pressure-sensitive adhesive sheets were obtained.

COMPARATIVE EXAMPLES 1 AND 2

Pressure-sensitive adhesive sheets were prepared in the same manner as in Example 1 except that the random copolymer (1) was used instead of the block copolymer (1) and compounds as shown in Table 5 were used as the polyfunctional isocyanate (the amount of the two components used were not changed).

TABLE 3

	Block copolymer	Polyfunctional isocyanate
Example 1	Block copolymer (1)	Diphenylmethane diisocyanate
Example 2	"	Tolylene diisocyanate
Example 3	"	Hexamethylene diisocyanate
Example 4	"	Trimethylolpropane derivative of diphenylmethane diisocyanate

TABLE 3-continued

	Block copolymer	Polyfunctional isocyanate
5 Example 5	"	Trimethylolpropane derivative of tolylene diisocyanate
Example 6	"	Trimethylolpropane derivative of hexamethylene diisocyanate
Example 7	"	Isocyanuric ring derivative of hexamethylene diisocyanate
10 Example 8	Block copolymer (2)	Diphenylmethane diisocyanate
Example 9	"	Trimethylolpropane derivative of tolylene diisocyanate

TABLE 4

	Block copolymer	Polyfunctional isocyanate
15 Example 10	Block copolymer (3)	Diphenylmethane diisocyanate
Example 11	Block copolymer (4)	"
20 Example 12	Block copolymer (5)	"
Example 13	Block copolymer (6)	"
Example 14	Block copolymer (7)	"
Example 15	Block copolymer (8)	"
Example 16	Block copolymer (9)	"
Example 17	Block copolymer (10)	"
25 Example 18	Block copolymer (11)	"
Example 19	Block copolymer (12)	"
Example 20	Block copolymer (13)	"
Example 21	Block copolymer (14)	"
Example 22	Block copolymer (15)	"
Example 23	Block copolymer (15)	Trimethylolpropane derivative of tolylene diisocyanate

TABLE 5

	Block copolymer or random copolymer	Polyfunctional isocyanate
35 Example 24	Block copolymer (16)	Diphenylmethane diisocyanate
Example 25	"	Tolylene diisocyanate
Example 26	"	Hexamethylene diisocyanate
40 Example 27	"	Trimethylolpropane derivative of diphenylmethane diisocyanate
Example 28	"	Trimethylolpropane derivative of tolylene diisocyanate
Example 29	"	Trimethylolpropane derivative of hexamethylene diisocyanate
45 Example 30	"	Isocyanuric ring derivative of hexamethylene diisocyanate
Comparative Example 1	Random copolymer (1)	Diphenylmethane diisocyanate
Comparative Example 2	"	Trimethylolpropane derivative of tolylene diisocyanate

The pressure-sensitive adhesive sheets of Examples 1 to 30 and Comparative Examples 1 and 2 were measured for pressure-sensitive adhesive force and cohesive force (creep) in the following manner. The results obtained are shown in Tables 6 and 7 below.

Pressure-sensitive Adhesive Force

The various pressure-sensitive adhesive sheets were each cut into a strip having a width of 20 mm and a length of 80 mm. The strip thus prepared was press-bonded to an SUS-304 plate having a width of 40 mm and a length of 100 mm by one reciprocation of a rubber roller having a weight of 2 kg over the strip. The laminate was allowed to stand at room temperature for 30 minutes. Using a tensile testing machine, the pressure-sensitive adhesive sheet was peeled off the plate at an angle of 180°, a temperature of 25° C. and a rate of 300 mm/min to measure the force required for peeling. The

measurement was made on two samples for each pressure-sensitive adhesive sheet. The measurement values were averaged.

Cohesive Force

The various pressure-sensitive adhesive sheets were each applied to a bakelite plate at an area of 10 mm width and 20 mm length. The falling distance per hour was measured at a temperature of 40° C. under a load of 500 g. It is generally known that the smaller the moving distance is, the greater is the cohesive force.

TABLE 6

	Pressure-sensitive adhesive force (g/20 mm width)	Cohesive force (mm/hr)
Example 1	585	0.25
Example 2	665	0.20
Example 3	650	0.35
Example 4	530	0.14
Example 5	573	0.11
Example 6	569	0.09
Example 7	622	0.11
Example 8	582	0.44
Example 9	531	0.25
Example 10	590	0.32
Example 11	565	0.70
Example 12	458	0.15
Example 13	517	0.09
Example 14	594	0.89
Example 15	571	0.33
Example 16	573	0.26
Example 17	540	0.27
Example 18	520	0.24
Example 19	630	0.70
Example 20	685	0.95
Example 21	605	0.70
Example 22	497	0.37
Example 23	478	0.31

TABLE 7

	Pressure-sensitive adhesive force (g/20 mm width)	Cohesive force (mm/hr)
Example 24	627	0.45
Example 25	642	0.54
Example 26	662	0.60
Example 27	578	0.22
Example 28	563	0.30
Example 29	522	0.35
Example 30	685	0.43
Comparative Example 1	320	0.24
Comparative Example 2	295	0.11

As can be seen in Tables 6 and 7 above, all the pressure-sensitive adhesive sheets of Examples 1 to 30 according to the present invention exhibit excellent pressure-sensitive adhesive properties, i.e., great pressure-sensitive adhesive force and cohesive force while the pressure-sensitive adhesive sheets of Comparative Examples 1 and 2 exhibit a poor pressure-sensitive adhesive force.

Pressure-sensitive adhesive compositions comprising a crosslinked polymer obtained by epoxy-crosslinking an A-B type block copolymer according to Examples 31 to 54 will be described hereinafter as compared with pressure-sensitive adhesive compositions according to Comparative Examples 31 and 32.

The block copolymers (31) to (41) used in the above Examples and the random copolymers (42) and (43) used in

the foregoing comparative examples were prepared by the following above Examples 31 to 41 and Comparative Preparation Examples 31 and 32, respectively.

In the following Preparation Examples 31 to 41, 2-hydroxyethyl 2-bromopropionate (hereinafter simply referred to as "2-H2PN"), 2-hydroxybutyl 2-bromo-2-methylpropionate (hereinafter simply referred to as "2-H2PN"), 3,4-epoxycyclohexylmethyl 2-bromo-2-methylpropionate (hereinafter simply referred to as "2-MPE") and 3,4-epoxycyclohexyl 2-bromopropionate (hereinafter simply referred to as "2-HPE"), which are polymerization initiators, were synthesized by the following methods.

Synthesis of 2-H2PN

4.1 g (20 mmol) of dicyclohexyl carbodiimide, 5 g (81 mmol) of anhydrous ethylene glycol and 1 ml (12 mmol) of pyridine were charged into a reaction vessel. To the mixture was added a mixture of 14 ml of acetone and 1.5 ml (16.7 mmol) of 2-bromopropionic acid while being cooled over ice bath to suppress the exothermic reaction. After completion of the reaction overnight, the resulting precipitate was recovered by filtration. To the filtrate 20 ml of ethyl acetate and 15 ml of saturated brine were added. The mixture was then allowed to stand for a while. The resulting upper ethyl acetate layer was washed twice with diluted hydrochloric acid and then three times with 15 ml of saturated brine, and then dried over anhydrous magnesium sulfate. Magnesium sulfate was removed. Ethyl acetate was distilled off under reduced pressure to obtain a crude product. The crude product thus obtained was purified through silica gel chromatography (developing solvent: 1/1 mixture of ethyl acetate and hexane) to obtain 2-H2PN as the desired product. The yield of 2-H2PN was 1.4 g (43% by weight).

Synthesis of 2-H2MPN

2-H2MPN was synthesized in the same manner as in 2-H2PN except that 2-bromo-2-methylpropionic acid was used instead of 2-bromopropionic acid.

Synthesis of 2-MPE

41.7 g (326 mmol) of 3,4-epoxycyclohexylmethyl alcohol, 50 ml (359 mmol) of triethylamine, 10 ml (124 mmol) of pyridine and 350 ml of acetone were charged into a reaction vessel. To the mixture was added a mixture of 15 ml of acetone and 40.3 ml (326 mmol) of 2-bromo-2-methylpropionic acid bromide while being cooled over ice bath to suppress the exothermic reaction. After completion of the reaction overnight, the resulting precipitate was recovered by filtration. Acetone was distilled off under reduced pressure to obtain a crude product. The crude product thus obtained was purified through silica gel chromatography (developing solvent: 2/1 mixture of acetone and hexane) to obtain 2-MPE as the desired product. The yield of 2-MPE was 34 g (38%).

Synthesis of 2-HPE

2-HPE was synthesized in the same manner as in 2-MPE except that 2-bromopropionic acid bromide was used instead of 2-bromo-2-methylpropionic acid bromide.

PREPARATION EXAMPLE 31

Into a four-necked flask equipped with a mechanical stirrer, a nitrogen inlet, a condenser and a rubber septum was charged 45.5 g (438 mmol) of styrene. To the content of the flask was then added 2.05 g (13.1 mmol) of 2,2'-bipyridine. The air in the reaction system was replaced by nitrogen. In a stream of nitrogen, the reaction mixture was heated to a temperature of 90° C. with 626 mg (4.36 mmol) of copper bromide (I) added thereto in the presence of 923 mg (4.37 mmol) of 2-H2MPN as a polymerization initiator to initiate

polymerization. The polymerization was effected free from solvent at a temperature of 90° C. for 12 hours. When the conversion (hereinafter the value obtained by dividing the weight of the polymer from which volatile components have been removed by heating by the initial weight of the polymer solution) was confirmed to have reached 80% by weight or more, 182 g (1,420 mmol) of n-butyl acrylate was added to the polymer solution through the rubber septum. The polymer solution was further heated for 20 hours.

When the conversion was again confirmed to have reached 80% by weight or more, 1.13 g (6.56 mmol) of 6-hydroxyhexyl acrylate was added to the polymerization system. The polymerization solution was polymerized overnight. The polymerized product thus obtained was diluted with ethyl acetate to a concentration of about 20% by weight. The catalyst was removed by filtration. Then, H⁺-type resin (e.g., Indion 130, 10 wt % to the block polymer) was added into this filtrate and the mixture was stirred at 1.4° C. for 1 hour to remove bipyridine. Finally, ethyl acetate was evaporated at a temperature of 60° C. under reduced pressure to prepare an A-B type block copolymer (31) in the form of oily polymer.

PREPARATION EXAMPLES 32 To 41

A-B type block copolymers (32) to (41) in the form of oily polymer were prepared in the same manner as in Preparation Example 31 except that the charged amount of styrene and n-butyl acrylate, the kind and amount of the polymerization initiator and the kind and amount of the hydroxyl group-or epoxy group-containing monomer were changed as shown in Table 8. During each of the polymerization processes, the molar amount of copper bromide (I) to be used was the same as that of the polymerization initiator, and the molar amount of 2,2'-bipyridine was three times that of the polymerization initiator.

In Table 8, the abbreviation "6-HA" indicates 6-hydroxyhexyl acrylate, the abbreviation "2-HEA" indicates 2-hydroxyethyl acrylate and the abbreviation "3,4-ECMA" indicates 3,4-epoxycyclohexylmethyl acrylate. In Table 8, the figure in the parenthesis indicates the molar amount (mmol) of the respective starting material component. Table 8 also contains the starting materials used in Preparation Example 31.

TABLE 8

	Charged amount of styrene (mmol)	Charged amount of n-butyl acrylate (mmol)	Kind and amount of polymerization initiator (mmol)	Kind and amount of hydroxyl group- or epoxy group-containing monomer (mmol)
Preparation Example 31	45.5 g (438)	182 g (438)	2-H2MPN (4.37)	6-HHA (6.56)
Preparation Example 32	45.5 g (438)	182 g (438)	2-H2MPN (4.37)	6-HHA (4.37)
Preparation Example 33	22.8 g (219)	182 g (438)	2-H2MPN (4.37)	6-HHA (6.56)
Preparation Example 34	45.5 g (438)	182 g (438)	2-H2MPN (8.74)	6-HHA (8.74)
Preparation Example 35	45.5 g (438)	182 g (438)	2-H2MPN (4.37)	2-HHA (6.56)
Preparation Example 36	45.5 g (438)	182 g (438)	2-H2MPN (4.37)	6-HHA (6.56)
Preparation Example 37	45.5 g (438)	182 g (438)	2-MPE (4.37)	3,4-ECMA (6.56)
Preparation Example 38	45.5 g (438)	182 g (438)	2-MPE (4.37)	3,4-ECMA (4.37)
Preparation Example 39	45.5 g (438)	182 g (438)	2-HPE (4.37)	3,4-ECMA (6.56)

TABLE 8-continued

	Charged amount of styrene (mmol)	Charged amount of n-butyl acrylate (mmol)	Kind and amount of polymerization initiator (mmol)	Kind and amount of hydroxyl group- or epoxy group-containing monomer (mmol)
Preparation Example 40	45.5 g (438)	182 g (438)	2-MPE (4.37)	6-HHA (6.56)
Preparation Example 41	45.5 g (438)	182 g (438)	2-H2MPN (4.37)	3,4-ECMA (6.56)

The A-B type block copolymers (31) to (41) prepared in Preparation Examples 31 to 41 were measured for number average molecular weight [Mn], weight average molecular weight [Mw] and polymer dispersibility [Mw/Mn]. The results obtained are shown in Table 9 below. For the measurement of molecular weight, GPC method described herein was used.

TABLE 9

	Sample No. of block copolymer	Mn (×1,000)	Mw (×1,000)	Mw/Mn
Preparation Example 31	Block copolymer (31)	51.8	89.6	1.73
Preparation Example 32	Block copolymer (32)	53.2	90.2	1.70
Preparation Example 33	Block copolymer (33)	40.8	78.6	1.93
Preparation Example 34	Block copolymer (34)	25.2	51.3	2.04
Preparation Example 35	Block copolymer (35)	50.5	86.2	1.71
Preparation Example 36	Block copolymer (36)	49.8	79.9	1.60
Preparation Example 37	Block copolymer (37)	48.6	80.1	1.65
Preparation Example 38	Block copolymer (38)	50.6	90.9	1.80
Preparation Example 39	Block copolymer (39)	53.2	89.6	1.68
Preparation Example 40	Block copolymer (40)	47.6	78.3	1.64
Preparation Example 41	Block copolymer (41)	51.3	92.8	1.81

COMPARATIVE PREPARATION EXAMPLE 31

Into the same four-necked flask as used in Preparation Example 31 were charged 45.5 g (438 mmol) of styrene, 182 g (1,420 mmol) of n-butyl acrylate, 1.13 g (6.56 mmol) of 6-hydroxyhexyl acrylate, 0.3 g (3.84 mmol) of 2-mercaptoethanol and 400 ml of ethyl acetate. To the mixture was added 0.5 g of azoisobutyrolinlitrile. The reaction mixture was heated to a temperature of 60° C. for 5 hours to conduct polymerization. After completion of the polymerization, ethyl acetate was evaporated at a temperature of 60° C. under reduced pressure to obtain an oily random copolymer (42). The random copolymer (42) thus obtained had a number average molecular weight [Mn] of 60.8×1,000, a weight average molecular weight [Mw] of 122.3×1,000 and a polymer dispersibility [Mw/Mn] of 2.01.

COMPARATIVE PREPARATION EXAMPLE 32

Into the same four-necked flask as used in Preparation Example 1 were charged 45.5 g (438 mmol) of styrene, 182 g (1,420 mmol) of n-butyl acrylate, 1.19 g (6.56 mmol) of 3,4-epoxycyclohexylmethyl acrylate, 0.3 g (1.48 mmol) of dodecanethiol and 400 ml of ethyl acetate. To the mixture

was then added 0.5 g of azoisobutyronitrile. The reaction mixture was heated to a temperature of 60° C. for 5 hours to conduct polymerization. After completion of the polymerization, ethyl acetate was evaporated at a temperature of 60° C. under reduced pressure to obtain an oily random copolymer (43). The random copolymer (43) thus obtained had a number average molecular weight [Mn] of 59.4×1,000, a weight average molecular weight [Mw] of 136×1000 and a polymer dispersibility [Mw/Mn] of 2.29.

EXAMPLE 31

4 g of the A-B type block copolymer (31) was diluted with 4 ml of ethyl acetate. To the solution were added 120 mg of "UV-9380C" [onium salt-based curing catalyst produced by Toshiba Silicone Co., Ltd.; a chemical product containing 45% by weight of bis(dodecylphenyl) iodoniumhexafluoroantimonate] and 0.1 g of BEP (3,4-epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexyl carboxylate) as a crosslinking agent. The mixture was uniformly stirred to prepare a pressure-sensitive adhesive composition solution before epoxy-crosslinking. The pressure-sensitive adhesive composition solution thus obtained was applied to a polyethylene terephthalate film (hereinafter referred to as "PET film") having a thickness of 27 μ m by means of an applicator having a gap of 100 μ m, dried at a temperature of 120° C. for 5 minutes, and then irradiated with ultraviolet rays from a high pressure mercury lamp at a dose of 1.3 J at room temperature to epoxy-crosslink, to thereby form a pressure-sensitive adhesive composition layer comprising a crosslinked polymer obtained by crosslinking the block copolymer. Thus, a pressure-sensitive adhesive sheet was obtained.

EXAMPLES 32 to 54

23 kinds of pressure-sensitive adhesive composition solutions before epoxy-crosslinking were prepared in the same manner as in Example 31 except that the kind of the A-B block copolymers (the amount used was not changed) and the kind and amount of the onium salt-based curing catalysts (photo-acid generator) were changed as shown in Tables 10 and 11 and the epoxy-based crosslinking agent to be used was changed in its kind and amount as shown in Tables 10 and 11 or was not used. Further, pressure-sensitive adhesive layers containing a crosslinked polymer of the various block copolymers were formed on the PET film from these composition solutions in the same manner as in Example 31 except that the exposed dose of ultraviolet rays was determined as shown in Tables 10 and 11. Thus, pressure-sensitive adhesive sheets were prepared.

Table 10 also contains the kind of the A-B type block copolymer used in Example 31 and the kind and amount of the onium salt-based curing catalyst used in Example 31 for reference. In Tables 10 and 11, the abbreviations "BBI-102", "BBI-105", "TPS-105", "DPI-105" and "CD1012" as onium-based curing catalysts indicate bis(t-butylphenyl) iodoniumhexafluoro phosphate, bis(t-butylphenyl) iodoniumtrifluoromethane sulfonate, triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate, biphenyliodonium trifluoromethane sulfonate and phenyl(3-hydroxypentadecylphenyl)iodoniumhexafluoroantimonate, respectively. As crosslinking agents (epoxy compounds), the abbreviations "BEP", "EGD", "3EP" and "4EP" are as defined hereinabove.

COMPARATIVE EXAMPLES 31 AND 32

Two kinds of pressure-sensitive adhesive composition solutions before epoxy-crosslinking were prepared in the

same manner as in Example 31 except that the random copolymers (42) and (43) were used instead of the block copolymer (the amount used was not changed), respectively, and the kind and amount of the onium salt-based curing catalyst (photo-acid generator) and epoxy crosslinking agent were changed as set forth in Table 11. Pressure-sensitive adhesive layers containing a crosslinked polymer of the random copolymers were then formed on PET film from these solutions in the same manner as in Example 31. Thus, pressure-sensitive adhesive sheets were prepared.

TABLE 10

	Block copolymer	Onium salt-based curing catalyst (g)	Cross-linking agent (g)	Dose of ultra-violet rays (J)
Example 31	Block copolymer (31)	UV-9380C (0.12)	BEP (0.1)	1.3
Example 32	"	UV-9380C (0.12)	BEP (0.1)	0.26
Example 33	"	UV-9380C (0.12)	BEP (0.1)	2.6
Example 34	"	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
Example 35	"	BBI-102 (0.12)	BEP (0.1)	"
Example 36	"	BBI-102 (0.06)	BEP (0.2)	"
Example 37	"	BBI-102 (0.06)	EGD (0.1)	"
Example 38	"	BBI-102 (0.06)	3EP (0.1)	"
Example 39	"	BBI-102 (0.06)	4EP (0.1)	"
Example 40	"	BBI-105 (0.06)	BEP (0.1)	"
Example 41	"	TPS-105 (0.06)	BEP (0.1)	"
Example 42	"	DPI-105 (0.06)	BEP (0.1)	"
Example 43	"	CD1012 (0.06)	BEP (0.1)	"
Example 44	Block copolymer (32)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	
Example 45	Block copolymer (33)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	
Example 46	Block copolymer (34)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	
Example 47	Block copolymer (35)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	
Example 48	Block copolymer (36)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	

TABLE 11

	Block copolymer	Onium salt-based curing catalyst (g)	Cross-linking agent (g)	Dose of ultra-violet rays (J)
Example 49	Block copolymer (37)	BBI-102 (0.06)	Not used	1.3
Example 50	"	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	"
Example 51	Block copolymer (38)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	"
Example 52	Block copolymer (39)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	"
Example 53	Block copolymer (40)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	"
Example 54	Block copolymer (41)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	"
Comparative Example 31	Random copolymer (42)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	"

TABLE 11-continued

Block copolymer		Onium salt-based curing catalyst (g)	Cross-linking agent (g)	Dose of ultra-violet rays (J)
Comparative Example 32	Random copolymer (43)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	"

The pressure-sensitive adhesive sheets of Examples 31 to 54 and Comparative Examples 31 and 32 were measured for pressure-sensitive adhesive force and holding force (cohesive force) in the following manner. The results obtained are shown in Tables 12 and 13 below.

Measurement of Pressure-sensitive Adhesive Force

The various pressure-sensitive adhesive sheets were each cut into a strip having a width of 20 mm and a length of 80 mm. The strip thus prepared was press-bonded to an SUS-304 plate having a width of 40 mm and a length of 100 mm by one reciprocation of a rubber roller having a weight of 2 kg once over the strip. The laminate was allowed to stand at room temperature for 30 minutes. Using a tensile testing machine, the pressure-sensitive adhesive sheet was peeled off the plate at an angle of 180°, a temperature of 25° C. and a rate of 300 mm/min to measure the force required for peeling. The measurement was made on two samples for each pressure-sensitive adhesive sheet. The measurement values were averaged.

Measurement of Holding Force

The various pressure-sensitive adhesive sheets were each applied to a bakelite plate at an area of 10 mm width and 20 mm length. The falling distance per hour was then measured at a temperature of 40° C. under a load of 500 g. It is generally known that the smaller the falling distance is, the greater is the cohesive force.

TABLE 12

	Pressure-sensitive adhesive force (g/20 mm width)	Holding force (mm/hr)
Example 31	572	0.18
Example 32	373	0.39
Example 33	682	0.19
Example 34	579	0.19
Example 35	552	0.20
Example 36	568	0.21
Example 37	397	0.38
Example 38	406	0.18
Example 39	478	0.11
Example 40	370	0.17
Example 41	405	0.19
Example 42	466	0.22
Example 43	555	0.15
Example 44	586	0.22
Example 45	465	0.32
Example 46	459	0.15
Example 47	520	0.20
Example 48	494	0.27

TABLE 13

	Pressure-sensitive adhesive force (g/20 mm width)	Holding force (mm/hr)
Example 49	471	0.55
Example 50	430	0.25

TABLE 13-continued

	Pressure-sensitive adhesive force (g/20 mm width)	Holding force (mm/hr)
Example 51	572	0.44
Example 52	345	0.27
Example 53	465	0.24
Example 54	630	0.41
Comparative Example 31	280	0.56
Comparative Example 32	295	0.48

As can be seen from Tables 12 and 13 above, all the pressure-sensitive adhesive sheets of Examples 31 to 54 comprising as a main component a crosslinked polymer obtained by epoxy-crosslinking block copolymers obtained by living radical polymerization exhibit excellent pressure-sensitive adhesive properties, i.e., great pressure-sensitive adhesive force and cohesive force. Further, the various pressure-sensitive adhesive sheets according to Examples 31 to 54 exhibit an excellent light resistance based on the acrylic polymer block B and an excellent heat resistance based on the epoxy crosslinking treatment. Moreover, since these pressure-sensitive adhesives are prepared free from a large amount of a solvent or water, no problems occur in economy, working atmosphere, safety, etc. as well as in pot life.

On the other hand, the pressure-sensitive adhesive sheets according to Comparative Examples 31 and 32 comprising as a main component a crosslinked polymer obtained by epoxy-crosslinking an ordinary random copolymer are poor in the pressure-sensitive adhesive properties. In particular, these pressure-sensitive adhesive sheets exhibit a definitely small pressure-sensitive adhesive force.

Pressure-sensitive adhesive compositions comprising a crosslinked polymer obtained by crosslinking an A-B-A type block copolymer according to Examples 61 to 93 will be described hereinafter as compared with pressure-sensitive adhesive compositions according to Comparative Examples 61 and 63.

The A-B-A type block copolymers (61) to (67) used in the above Examples and the random copolymer (68) used in the above Comparative Examples were prepared by the following Preparation Examples 61 to 67 and Comparative Preparation Example 1, respectively. In these Preparation Examples, the starting materials used are mostly commercially available products. However, 2-hydroxyethyl 2-bromo-2-methylpropionate (hereinafter simply referred to as "2-H2MPN"), which was used as a polymerization initiator having a hydroxyl group in its molecule, was synthesized by the following method.

Synthesis of 2-H2MPN

Excess amounts of ethylene glycol (44 ml (788 mmol)), triethylamine (100 ml (717 mmol)) and pyridine (20 ml (200 mmol)) were charged into a reaction vessel. To the mixture were added 800 ml of acetone and 150 g (652 mmol) of 2-bromoisobutyl bromide while being cooled over ice bath to suppress the exothermic reaction. After 16 hours of reaction, the resulting precipitate was recovered by filtration. To the precipitate thus recovered were added 1 liter of ethyl acetate and 500 ml of saturated brine. The mixture was thoroughly shaken. The mixture was allowed to stand for a while. The resulting upper ethyl acetate layer was washed twice with diluted hydrochloric acid and then three times with 500 ml of saturated brine, and then dried over anhydrous magnesium sulfate. Magnesium sulfate was removed.

Ethyl acetate was distilled off under reduced pressure to obtain a crude product. The crude product thus obtained was purified by distillation method (87 to 90° C./0.25 mmHg) to obtain 2-II2MPN as the desired product. The yield of 2-H2MPN was 88 g (64% by weight).

PREPARATION EXAMPLE 61

Into a four-necked flask equipped with a mechanical stirrer, a nitrogen inlet, a condenser and a rubber septum was charged 14.2 g (137 mmol) of styrene. To the content of the flask was added 1.3 g (8.3 mmol) of 2,2'-bipyridine. The air in the reaction system was replaced by nitrogen. In a stream of nitrogen, the reaction mixture was heated to a temperature of 90° C. with 410 mg (2.84 mmol) of copper bromide (I) added thereto in the presence of 600 mg (2.84 mmol) of 2-H2MPN as a polymerization initiator to initiate polymerization. The polymerization was effected free from solvent at a temperature of 90° C. for 12 hours. When the conversion (hereinafter the value obtained by dividing the weight of the polymer from which volatile components have been removed by heating by the initial weight of the polymer solution) was confirmed to have reached 80% by weight or more, 85 g (662 mmol) of n-butyl acrylate was added to the polymer solution through the rubber septum. The polymer solution was further heated to a temperature of 110° C. for 20 hours. When the conversion was again confirmed to have reached 80% by weight or more, 14.2 g (137 mmol) of styrene was added to the polymerization system through the rubber septum. The polymerization solution was heated to a temperature of 90° C. for 20 hours. The polymerized product thus obtained was diluted with ethyl acetate to a concentration of about 20% by weight. The catalyst was removed by filtration. Then, H⁺-type resin (e.g., Indion 130, 10 wt % to the block polymer) was added into this filtrate and the mixture was stirred at 1.4° C. for 1 hour to remove bipyridine. Finally, ethyl acetate was evaporated at a temperature of 50° C. under reduced pressure to prepare an A-B-A type block copolymer (61) in the form of oily polymer.

PREPARATION EXAMPLE 62

Into a four-necked flask equipped with a mechanical stirrer, a nitrogen inlet, a condenser and a rubber septum was charged 14.2 g (137 mmol) of styrene. To the content of the flask was added 1.3 g (8.3 mmol) of 2,2'-bipyridine. The air in the reaction system was replaced by nitrogen. In a stream of nitrogen, the reaction mixture was heated to a temperature of 90° C. with 410 mg (2.84 mmol) of copper bromide (I) added thereto in the presence of 600 mg (2.84 mmol) of 2-II2MPN as a polymerization initiator to initiate polymerization. The polymerization was effected free from solvent at a temperature of 90° C. for 12 hours. When the conversion was confirmed to have reached 80% by weight or more, 85 g (662 mmol) of n-butyl acrylate was added to the polymer solution through the rubber septum. The polymer solution was further heated to a temperature of 110° C. for 20 hours. When the conversion was again confirmed to have reached 80% by weight or more, 7.40 mg (4.28 mmol) of 6-hydroxyhexyl acrylate was added to the polymerization system. The polymerization solution was polymerized for 16 hours. Finally, to the polymerization solution was added 14.2 g (137 mmol) of styrene through the rubber septum. The polymerization solution was heated to a temperature of 90° C. for 20 hours. The polymerized product thus obtained was diluted with ethyl acetate to a concentration of about 20% by weight. The catalyst was removed by filtration. Then, H⁺-type resin (e.g., Indion 130, 10 wt % to the block polymer) was added into this filtrate and the mixture was stirred at 1.4° C. for 1 hour to remove bipyridine. Finally,

ethyl acetate was evaporated at a temperature of 50° C. under reduced pressure to prepare an A-B-A type block copolymer (62) in the form of oily polymer.

PREPARATION EXAMPLES 63 TO 66

A-B-A type block copolymers (63) to (66) in the form of oily polymer were prepared in the same manner as in Preparation Example 62 except that the amount of styrene charged in the first stage, the kind and amount of the acrylic monomer charged in the second stage and the amount of styrene charged in the third stage initiator were changed as shown in Table 14 although the charged amount of 2-H2MPN as a polymerization initiator and the charged amount of 6-hydroxyhexyl acrylate as an acrylic monomer having a hydroxyl group in its molecule were not changed. During each of the polymerization processes, the molar amount of copper bromide (I) to be used was the same as that of the polymerization initiator, and the molar amount of 2,2'-bipyridine was three times that of the polymerization initiator. Table 14 also contains the amount of the monomers used in the first to third stages in Preparation Example 62 for reference.

In Table 14, the abbreviation "BA" indicates n-butyl acrylate, the abbreviation "2-HEA" indicates 2-hydroxyethyl acrylate, and the abbreviation "HA" indicates hexyl acrylate. In Table 14, the figure in the parenthesis indicates the molar amount (mmol) of the respective starting material component.

TABLE 14

	Styrene charged in 1st stage (mmol)	Kind and amount of acrylic monomer charged in 2nd stage (mmol)	Styrene charged in 3rd stage (mmol)
Preparation Example 62	14.2 g (137)	BA 85 g (662)	14.2 g (137)
Preparation Example 63	28.4 g (273)	BA 85 g (662)	28.4 g (273)
Preparation Example 64	7.1 g (69)	2EHA 85 g (461)	7.1 (69)
Preparation Example 65	7.1 g (69)	HA 85 g (544)	7.1 g (69)
Preparation Example 66	14.2 g (137)	BA 43 g (335) 2EHA 43 g (233)	14.2 g (137)

PREPARATION EXAMPLE 67

Into a four-necked flask equipped with a mechanical stirrer, a nitrogen inlet, a condenser and a rubber septum was charged 14.2 g (137 mmol) of styrene. To the content of the flask was added 1.3 g (8.3 mmol) of 2,2'-bipyridine. The air in the reaction system was replaced by nitrogen. In a stream of nitrogen, the reaction mixture was heated to a temperature of 90° C. with 410 mg (2.84 mmol) of copper bromide (I) added thereto in the presence of 600 mg (2.84 mmol) of 2-H2MPN as a polymerization initiator to initiate polymerization. The polymerization was effected free from solvent at a temperature of 90° C. for 12 hours. When the conversion was confirmed to have reached 80% by weight or more, 85 g (662 mmol) of n-butyl acrylate was added to the polymer solution through the rubber septum. The polymer solution was further heated to a temperature of 110° C. for 20 hours. When the conversion was again confirmed to have reached 80% by weight or more, 14.2 mg (137 mmol) of styrene was added to the polymerization solution through the rubber

septum. The polymerization solution was heated to a temperature of 90° C. for 20 hours. Finally, 740 mg (4.28 mmol) of 6-hydroxyhexyl acrylate was added to the polymerization system. The polymerization solution was polymerized for 16 hours. The polymerized product thus obtained was diluted with ethyl acetate to a concentration of about 20% by weight. The catalyst was removed by filtration. Then, H⁺-type resin (e.g., Indion 130, 10 wt % to the block polymer) was added into this filtrate and the mixture was stirred at 1.4° C. for 1 hour to remove bipyridine. Finally, ethyl acetate was evaporated at a temperature of 50° C. under reduced pressure to prepare an A-B-A type block copolymer (67) in the form of oily polymer.

The A-B-A type block copolymers (61) to (67) prepared in Preparation Examples 61 to 67 were measured for number average molecular weight [Mn], weight average molecular weight [Mw] and polymer dispersibility [Mw/Mn]. The results obtained are shown in Table 15 below. For the measurement of molecular weight, GPC method described herein was used.

TABLE 15

	Sample No. of block copolymer	Mn (x 1,000)	Mw (x 1,000)	Mw/Mn
Preparation Example 61	Block copolymer (61)	42.0	79.2	1.89
Preparation Example 62	Block copolymer (62)	44.1	78.6	1.78
Preparation Example 63	Block copolymer (63)	52.7	104.0	1.97
Preparation Example 64	Block copolymer (64)	49.2	99.1	2.01
Preparation Example 65	Block copolymer (65)	39.6	78.6	1.98
Preparation Example 66	Block copolymer (66)	47.8	90.1	1.88
Preparation Example 67	Block copolymer (67)	42.1	83.1	1.97

COMPARATIVE PREPARATION EXAMPLE 61

Into a four-necked flask equipped with a mechanical stirrer, a nitrogen inlet, a condenser and a rubber septum were charged 45.5 g (438 mmol) of styren 182 g (1,420 mmol) of n-butyl acrylate, 0.3 g (3.84 mmol) of 2-mercaptoethanol, 1.13 g (6.56 mmol) of 6-hydroxyhexyl acrylate and 400 ml of ethyl acetate. To the mixture was added 0.5 g of azoisobutyronitrile. The reaction mixture was heated to a temperature of 60° C. for 5 hours to conduct polymerization. Then, H⁺-type resin (e.g., Indion 130, 10 wt % to the block polymer) was added into this filtrate and the mixture was stirred at 1.4° C. for 1 hour to remove bipyridine. Finally, ethyl acetate was evaporated at a temperature of 60° C. under reduced pressure to obtain an oily random copolymer (68). The random copolymer (68) thus obtained had a number average molecular weight [Mn] of 60.8×1,000, a weight average molecular weight [Mw] of 122.3×1,000 and a polymer dispersibility [Mw/Mn] of 2.01.

EXAMPLE 61

4 g of the A-B-A type block copolymer (61) was diluted with 2 ml of ethyl acetate. To the solution were added 300 mg of a 1 wt % toluene solution of dibutyltin laurate and 300 mg of a 10 wt % toluene solution of diphenylmethane diisocyanate as a crosslinking agent to obtain a pressure-sensitive adhesive composition before crosslinking. Subsequently, the pressure-sensitive adhesive composition

thus obtained was applied to a polyethylene terephthalate film (hereinafter referred to as "PET film") having a thickness of 25 μm by means of an applicator having a gap of 200 μm, and dried at a temperature of 120° C. for 5 minutes and then at a temperature of 50° C. for 16 hours to form a pressure-sensitive adhesive composition layer comprising a crosslinked polymer obtained by crosslinking the block copolymer (61). Thus, an pressure-sensitive adhesive sheet was obtained.

EXAMPLES 62 TO 74

Various pressure-sensitive adhesive composition layers comprising a crosslinked polymer of block copolymer were formed on PET film in the same manner as in Example 61 except that the kind of the block copolymers and polyfunctional isocyanates used were changed, respectively, as shown in Tables 16 to 17 below (the amount of the two components used were not changed). Thus, pressure-sensitive adhesive sheets were obtained. Table 16 also contains the kind of block copolymer and polyfunctional isocyanate used in Example 61 for reference.

COMPARATIVE EXAMPLES 61 AND 62

Pressure-sensitive adhesive composition layers containing a crosslinked polymer of the random copolymer were each formed on PET film in the same manner as in Example 61 except that the random copolymer (68) was used instead of the block copolymer (61) and the compound as shown in Table 17 (the amount of the two components used were not changed) was used as the polyfunctional isocyanate. Thus, pressure-sensitive adhesive sheets were prepared.

TABLE 16

	Block copolymer	Polyfunctional isocyanate
Example 61	Block copolymer (61)	Diphenylmethane diisocyanate
Example 62	Block copolymer (61)	Trimethylolpropane derivative of tolylene diisocyanate
Example 63	Block copolymer (62)	Diphenylmethane diisocyanate
Example 64	Block copolymer (62)	Tolylene diisocyanate
Example 65	Block copolymer (62)	Hexamethylene diisocyanate
Example 67	Block copolymer (62)	Trimethylolpropane derivative of diphenylmethane diisocyanate
Example 67	Block copolymer (62)	Trimethylolpropane derivative of tolylene diisocyanate
Example 68	Block copolymer (62)	Trimethylolpropane derivative of hexamethylene diisocyanate
Example 69	Block copolymer (62)	Isocyanuric ring derivative of hexamethylene diisocyanate

TABLE 17

	Block copolymer or random copolymer	Polyfunctional isocyanate
Example 70	Block copolymer (63)	Isocyanuric ring derivative of hexamethylene diisocyanate
Example 71	Block copolymer (64)	Isocyanuric ring derivative of hexamethylene diisocyanate
Example 72	Block copolymer (65)	Isocyanuric ring derivative of hexamethylene diisocyanate
Example 73	Block copolymer (66)	Isocyanuric ring derivative of hexamethylene diisocyanate
Example 74	Block copolymer (67)	Isocyanuric ring derivative of hexamethylene diisocyanate
Comparative Example 1	Random copolymer (68)	Diphenylmethane diisocyanate

TABLE 17-continued

	Block copolymer or random copolymer	Polyfunctional isocyanate
Comparative Example 2	Random copolymer (68)	Trimethylolpropane derivative of tolylene diisocyanate

EXAMPLE 75

4 g of the A-B-A type block copolymer (61) was diluted with 4 ml of ethyl acetate. To the solution were added 120 mg of "UV-9380C" [onium salt-based curing catalyst produced by Toshiba Silicone Co., Ltd.; a chemical product containing 45% by weight of bis (dodecylphenyl) iodoniumhexafluoroantimonate] and 0.1 g of BEP (3,4-epoxycyclohexylmethyl-3', 4'-epoxycyclohexyl carboxylate) as a crosslinking agent. The mixture was uniformly stirred to prepare an uncrosslinked pressure-sensitive adhesive composition solution. The pressure-sensitive adhesive composition solution thus obtained was applied to PET film having a thickness of 25 μ m by means of an applicator having a gap of 100 μ m, dried at a temperature of 120° C. for 5 minutes, and then irradiated with ultraviolet rays from a high pressure mercury lamp at an exposed dose of 1.3 J at room temperature to crosslink the same to thereby form an pressure-sensitive adhesive composition layer comprising a crosslinked polymer obtained by crosslinking the foregoing block copolymer (61). Thus, a pressure-sensitive adhesive sheet was obtained.

EXAMPLES 76 TO 93

Uncrosslinked pressure-sensitive adhesive composition solutions were prepared in the same manner as in Example 75 except that the kind of the block copolymers (the amount used was not changed) and the kind and amount of the onium salt-based curing catalysts (photo-acid generator) and the epoxy-based crosslinking agents to be used were changed as shown in Table 18. Further, pressure-sensitive adhesive layers containing a crosslinked polymer of the various block copolymers were formed on the PET film from these composition solutions in the same manner as in Example 75 except that the dose of ultraviolet rays was determined as shown in Table 18. Thus, pressure-sensitive adhesive sheets were prepared. Table 18 also contains the kind of the block copolymer used in Example 75 and the kind and amount of the onium salt-based curing catalyst used in Example 75 for reference.

In Table 18, the abbreviations "BBI-102", "BBI-105", "TPS-105", "DPI-105" and "CD1012" as onium-based curing catalysts indicate bis(t-butylphenyl)iodoniumhexafluorophosphate, bis(t-butylphenyl)iodoniumtrifluoromethane sulfonate, triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate, biphenyliodonium trifluoromethane sulfonate and phenyl (3-hydroxy-pentadecylphenyl) iodoniumhexafluoroantimonate, respectively. The abbreviations "BEP", "EGD", "3EP" and "4EP" as epoxy-based crosslinking agents are the same as defined hereinabove.

COMPARATIVE EXAMPLE 63

Uncrosslinked pressure-sensitive adhesive composition solutions were prepared in the same manner as in Example 75 except that the random copolymer (68) was used instead of the block copolymer (the amount used was not changed) and the kind and amount of the onium salt-based curing catalysts (photo-acid generator) and epoxy-based crosslink-

ing agents to be used were changed as shown in Table 18. Further, pressure-sensitive adhesive composition layers containing a crosslinked polymer of the random copolymers were each formed from these composition solutions on PET film in the same manner as in Example 75 to prepare pressure-sensitive adhesive sheets.

TABLE 18

	Block copolymer	Onium salt-based curing catalyst (g)	Crosslinking agent (g)	Dose of ultraviolet rays (J)
Example 75	Block copolymer (61)	UV-9380C (0.12)	BEP (0.1)	1.3
Example 76	Block copolymer (61)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
Example 77	Block copolymer (62)	UV-102 (0.12)	BEP (0.1)	0.26
Example 78	Block copolymer (62)	UV-102 (0.12)	BEP (0.1)	2.6
Example 79	Block copolymer (62)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
Example 80	Block copolymer (62)	BBI-102 (0.12)	BEP (0.2)	1.3
Example 81	Block copolymer (62)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
Example 82	Block copolymer (62)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
Example 83	Block copolymer (62)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
Example 84	Block copolymer (62)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
Example 85	Block copolymer (62)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
Example 86	Block copolymer (62)	TPS-105 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
Example 87	Block copolymer (62)	CD1012 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
Example 68	Block copolymer (62)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
Example 89	Block copolymer (63)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
Example 90	Block copolymer (64)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
Example 91	Block copolymer (65)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
Example 92	Block copolymer (66)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
Example 93	Block copolymer (67)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3
Comparative Example 63	Random copolymer (68)	BBI-102 (0.06)	BEP (0.1)	1.3

The pressure-sensitive adhesive sheets of Examples 61 to 93 and Comparative Examples 61 and 63 were measured for pressure-sensitive adhesive force and cohesive force (creep)

in the following manner. The results obtained are shown in Tables 19 and 20 below.

Pressure-sensitive Adhesive Force

The various pressure-sensitive adhesive sheets were each cut into a strip having a width of 20 mm and a length of 80 mm. The strip thus prepared was press-bonded to an SUS-304 plate having a width of 40mm and a length of 100 mm by one reciprocation of a rubber roller having a weight of 2 kg once over the strip. The laminate was then allowed to stand at room temperature for 30 minutes. Using a tensile testing machine, the pressure-sensitive adhesive sheet was peeled off the plate at an angle of 180°, a temperature of 25° C. and a rate of 300 mm/min to measure the force required for peeling. The measurement was made on two samples for each pressure-sensitive adhesive sheet. The measurement values were averaged.

Cohesive Force

The various pressure-sensitive adhesive sheets were each applied to a bakelite plate at an area of 10 mm width and 20 mm length. The falling (sliding) distance per hour was measured at a temperature of 40° C. under a load of 500 g. It is generally known that the smaller the distance is, the greater is the cohesive force.

TABLE 19

	Pressure-sensitive adhesive force (g/20 mm width)	Cohesive force (mm/hr)
Example 61	533	0.38
Example 62	669	0.32
Example 63	455	0.24
Example 64	635	0.19
Example 65	620	0.33
Example 66	510	0.12
Example 67	673	0.08
Example 68	537	0.09
Example 69	587	0.13
Example 70	590	0.32
Example 71	542	0.56
Example 72	500	0.18
Example 73	520	0.12
Example 74	503	0.54
Comparative Example 61	320	0.24
Comparative Example 62	295	0.11

TABLE 20

	Pressure-sensitive adhesive force (g/20 mm width)	Cohesive force (mm/hr)
Example 75	463	0.11
Example 76	566	0.22
Example 77	275	0.29
Example 78	587	0.17
Example 79	589	0.16
Example 80	531	0.11
Example 81	500	0.17
Example 82	403	0.28
Example 83	421	0.19
Example 84	505	0.08
Example 85	395	0.16
Example 86	411	0.18
Example 87	455	0.22
Example 88	520	0.16
Example 89	480	0.32
Example 90	427	0.26
Example 91	525	0.20
Example 92	453	0.18
Example 93	448	0.26

TABLE 20-continued

	Pressure-sensitive adhesive force (g/20 mm width)	Cohesive force (mm/hr)
Comparative Example 63	280	0.56

As can be seen from Tables 19 and 20 above, all the pressure-sensitive adhesive sheets of Examples 61 to 93 according to the present invention exhibit excellent pressure-sensitive adhesive properties, i.e., great pressure-sensitive adhesive force and cohesive force while the pressure-sensitive adhesive sheets of Comparative Examples 61 to 63 exhibit a poor pressure-sensitive adhesive force.

As described above, the present invention can provide a pressure-sensitive adhesive composition which comprises as a main component of pressure-sensitive adhesive a crosslinked polymer obtained by crosslinking a block copolymer comprising at least two of a styrene-based polymer block A and an acrylic polymer block B, e.g., A-B type or B-A type block copolymer or A-B-A type block copolymer, that has been produced free from the conventional safety or economy problems in the absence of solvent or in the presence of a small amount of a solvent to satisfy the desired pressure-sensitive adhesive properties, particularly well-balanced pressure-sensitive adhesive force and cohesive force and excellent heat resistance, in addition to the inherent characteristics due to the acrylic polymer block B, i.e., enhancing the light resistance, a process for the preparation thereof and pressure-sensitive adhesive sheets comprising such a pressure-sensitive adhesive composition.

What is claimed is:

1. A process for the preparation of a pressure-sensitive adhesive composition, which comprises subjecting a styrene-based monomer and an acrylic monomer represented by the general formula (1A): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ wherein R^1 represents a hydrogen atom or methyl group, and R^2 represents a C_{2-14} alkyl group, to a living radical polymerization in an appropriate order of monomers using a polymerization initiator in the presence of a transition metal and its ligand to produce a block copolymer comprising at least two of a styrene-based polymer block A and an acrylic polymer block B bonded to each other, and then subjecting said block copolymer to crosslinking to produce a crosslinked polymer,

wherein said styrene-based monomer and said acrylic monomer are subjected to a living radical polymerization together with at least one monomer selected from the group consisting of a monomer having an epoxy group in its molecule and a monomer having a hydroxyl group in its molecule.

2. The process for the preparation of a pressure-sensitive adhesive composition as claimed in claim 1, wherein said block copolymer is an A-B type or B-A type block copolymer.

3. The process for the preparation of a pressure-sensitive adhesive composition as claimed in claim 2, wherein said styrene-based polymer block A is present in an amount not exceeding 50% by weight based on the total weight of said block copolymer.

4. The process for the preparation of a pressure-sensitive adhesive composition as claimed in claim 1, wherein said block copolymer is an A-B-A type block copolymer.

5. The process for the preparation of a pressure-sensitive adhesive composition as claimed in claim 4, wherein said

styrene-based polymer block A is present in an amount not exceeding 60% by weight based on the total weight of said block copolymer.

6. The process for the preparation of a pressure-sensitive adhesive composition as claimed in claim 1, 2, 3, 4 or 5, wherein said block copolymer contains a hydroxyl group in its polymer chain and is heat-crosslinked with addition of a polyfunctional isocyanate to the hydroxyl group.

7. The process for the preparation of a pressure-sensitive adhesive composition as claimed in claim 1, 2, 3, 4 or 5, wherein said block copolymer contains an epoxy group in its polymer chain and is irradiated with ultraviolet rays with addition of an onium salt-based curing catalyst thereto to epoxy-crosslink.

8. The process for the preparation of a pressure-sensitive adhesive composition as claimed in claim 7, wherein said block copolymer contains at least two epoxy groups per molecule.

9. The process for the preparation of a pressure-sensitive adhesive composition as claimed in claim 8, wherein said epoxy groups are incorporated in said block copolymer at or in the vicinity of the end of the polymer chain thereof.

10. The process for the preparation of a pressure-sensitive adhesive composition as claimed in claim 7, wherein said block copolymer contains at least one epoxy group and at least one hydroxyl group per molecule.

11. The process for the preparation of a pressure-sensitive adhesive composition as claimed in claim 10, wherein said epoxy groups are incorporated in said block copolymer at or in the vicinity of the end of the polymer chain thereof and said hydroxyl groups are incorporated in said block copolymer at or in the vicinity of the polymer chain thereof.

12. The process for the preparation of a pressure-sensitive adhesive composition as claimed in claim 7, wherein said block copolymer contains at least two hydroxyl groups per molecule and is epoxy-crosslinked with addition of the onium salt-based curing catalyst and an epoxy-based crosslinking agent to the hydroxyl group.

13. The process for the preparation of a pressure-sensitive adhesive composition as claimed in claim 12, wherein said hydroxyl groups are incorporated in said block copolymer at or in the vicinity of the end of the polymer chain thereof.

14. The process for the preparation of a pressure-sensitive adhesive composition as claimed in claim 1, wherein said transition metal is Cu, Ru, Fe, Rh, V or Ni and its ligand is a bipyridine derivative, mercaptan derivative or trifluorate derivative.

15. The process for the preparation of a pressure-sensitive adhesive composition as claimed in claim 14, wherein a combination of said transition metal and said ligand is Cu^{+1} -bipyridine complex.

16. The process for the preparation of a pressure-sensitive adhesive composition as claimed in claim 1, wherein said polymerization initiator is an ester- or styrene-based derivative containing a halogen in α -position.

17. The process for the preparation of a pressure-sensitive adhesive composition as claimed in claim 1, wherein said polymerization initiator contains an epoxy group or hydroxyl group in its molecule.

18. A process for the preparation of pressure-sensitive adhesive sheets comprising

preparing a pressure-sensitive adhesive composition by subjecting a styrene-based monomer and an acrylic monomer represented by the general formula (1A): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ wherein R^1 represents a hydrogen atom or methyl group, and R^2 represents a C_{2-14} alkyl group, to a living radical polymerization in an appropriate order of monomers using a polymerization initiator in the presence of a transition metal and its ligand to produce a block copolymer comprising at least two of a styrene-based polymer block A and an acrylic polymer block B bonded to each other, and then subjecting said block copolymer to crosslinking to produce a crosslinked polymer,

wherein said styrene-based monomer and said acrylic monomer are subjected to a living radical polymerization together with at least one monomer selected from the group consisting of a monomer having an epoxy group in its molecule and a monomer having a hydroxyl group in its molecule, and

providing a layer of the pressure-sensitive adhesive composition on a support.

* * * * *